



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

TESIS

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS  
DEL VIDRIO BTNA:Dy<sup>3+</sup>**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**FÍSICO**

PRESENTA:

**GABRIELA DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ**

ASESORES:

**DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS**

**DR. JORGE OROZCO VELAZCO**

TOLUCA, MÉXICO.

JUNIO 2021





***Dedicatoria***

*Con cariño y gratitud  
a mis padres.*

## ***Agradecimientos:***

*Quiero agradecer a los docentes de la Facultad de Ciencias de la UAEMex por haber compartido su conocimiento conmigo a lo largo de mi formación académica; en especial quiero extender mi agradecimiento a mis asesores la Dra. Alicia Lira Campos y el Dr. Jorge Orozco Velazco, quienes con su conocimiento, apoyo y paciencia me guiaron a través de cada una de las etapas de este proyecto.*

*También agradezco al CINVESTAV por las facilidades que me fueron brindadas en sus instalaciones.*

*Por último, quiero agradecer a mi familia por estar siempre ahí para mí, por la confianza y el amor que me es dado, especialmente agradezco a mis padres por todo el trabajo y sacrificio que han hecho todos estos años para convertirme en la persona que soy.*



## ÍNDICE

<b>Introducción General</b> .....	1
<b>1 Propiedades de los iones de TR<sup>3+</sup> y aplicaciones</b> .....	3
1.1 Reseña histórica .....	3
1.2 Configuración electrónica de los iones de TR <sup>3+</sup> .....	4
1.3 Propiedades de los iones de TR <sup>3+</sup> .....	6
1.4 Aplicaciones de los iones de TR <sup>3+</sup> .....	7
1.4.1 Aplicaciones para generar energía limpia .....	8
1.4.2 Láseres .....	8
1.4.3 Telecomunicaciones .....	9
1.4.4 Imanes permanentes .....	9
Referencias	
<b>2 Teoría y metodología Judd-Ofelt</b> .....	15
2.1 Introducción .....	15
2.2 Teoría Judd-Ofelt .....	17
2.3 Metodología Judd-Ofelt .....	20
2.3.1 Parámetros espectroscópicos de absorción .....	20
2.3.2 Parámetros espectroscópicos de emisión .....	24
Referencias	
<b>3 Sólidos cristalinos y amorfos</b> .....	28
3.1 Introducción .....	28
3.2 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos .....	29
3.3 Estructura y propiedades de los sólidos amorfos .....	31
3.4 Leyes de Zachariasen .....	32
3.5 Propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas .....	34
3.5.1 Vidrios boratos .....	34
3.5.2 Vidrios Teluritas .....	36
3.5.3 Sistema B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TeO <sub>2</sub> .....	38
Referencias	
<b>4 Espectroscopía óptica e instrumentación</b> .....	43
4.1 Introducción .....	43
4.2 Interacción luz-medio material .....	44
4.3 Espectroscopía de absorción .....	45
4.4 Espectroscopía de emisión y excitación .....	48
Referencias	

<b>5</b>	<b>Resultados, conclusiones y perspectivas</b>	<b>52</b>
5.1	Introducción	52
5.2	Hipótesis	52
5.3	Desarrollo experimental	52
5.4	Absorción	54
5.5	Análisis JO	55
5.6	Fluorescencia	57
5.7	Línea láser ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$	62
5.8	Conclusiones	64
5.9	Perspectivas	64
	Referencias	
	Anexo	67

## INTRODUCCIÓN GENERAL

Debido a su capacidad para generar luz láser, los materiales de estado sólido dopados con iones de tierras raras ( $TR^{3+}$ ) han causado un impacto en la tecnología fotónica actual al ser utilizados en diversos dispositivos electrónicos útiles en telecomunicación, iluminación, materiales transductores, aplicaciones clínicas y cómputo rápido, entre otros.

Las características espectroscópicas que exhiben los iones de  $TR^{3+}$  se encuentra en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja. En especial, los materiales amorfos como los vidrios, tienen la capacidad de modular la respuesta radiativa de estos iones ópticamente activos ante su interacción con radiación de bombeo logrando intensificar sus propiedades no lineales inducidas por la estructura desordenada de la matriz.

Particularmente, los iones de  $Dy^{3+}$  han sido considerados prometedores para producción de luz blanca de gran brillantez al ser introducidos como iones codopantes en materiales sólidos debido a sus emisiones en el azul, amarillo y rojo asociadas con las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (~484 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (~573 nm) y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (~669 nm), respectivamente. De estas principales emisiones de los iones de  $Dy^{3+}$ , la más probable de exhibir acción láser es la emisión en el amarillo. Sin embargo, poco se ha reportado sobre la generación de luz coherente en alrededor de 573 nm útil en la producción de láseres de estado sólido que apoyan la investigación en una región espectral poco explorada. Por su parte, los vidrios borotelurita han mostrado ser excelentes matrices para promover amplificación óptica de banda ancha de los iones de  $TR^{3+}$ , ya que muestran atractivas propiedades como altos índices de refracción y baja carga térmica del medio de ganancia. Se ha verificado que la actividad láser que los iones de  $TR^{3+}$  se ve aún más favorecida con la adición de iones modificadores de red como el aluminio, el plomo, el boro, el magnesio, etc. El escaso trabajo reportado sobre emisión estimulada en el amarillo (~573 nm) de los iones de  $Dy^{3+}$  en combinación con vidrios borotelurita, motiva la propuesta del presente proyecto de tesis en el que se pretende evaluar la probabilidad de amplificación óptica y acción láser de estos iones inmersos en un vidrio borotelurita con composición B-Te-Na-Al (BTNA), a partir de un análisis de los principales parámetros espectroscópicos: fuerzas del oscilador dipolar eléctrico, probabilidad de emisión radiativa, vida media radiativa, distribución de luminiscencia, sección eficaz de emisión estimulada y eficiencia cuántica determinados con los parámetros de intensidad,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , obtenidos de acuerdo al formalismo fenomenológico de Judd- Ofelt (JO).

El **Capítulo 1** describe, de manera resumida, las características y propiedades relevantes de los iones de  $TR^{3+}$  atribuidas a su muy particular configuración electrónica  $4f$  blindada por capas más externas, así como algunas de sus principales aplicaciones en: generación de energía limpia, láseres, telecomunicaciones e imanes permanentes.

El **Capítulo 2** muestra, de manera conceptual y breve, una descripción cualitativa de la teoría JO a partir de un Hamiltoniano que integra las principales interacciones de los iones

de  $\text{TR}^{3+}$  con el entorno químico que habilitan las transiciones intraconfiguracionales  $4f-4f$ . También se presenta la metodología JO con las expresiones experimentales basadas en los parámetros JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) requerida para la caracterización espectroscópica del material en estudio BTNA:  $\text{Dy}^{3+}$ .

El **Capítulo 3** muestra la estructura molecular de los compuestos anfitriones sólidos que son los que finalmente definen el comportamiento radiativo de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  especificando las principales diferencias entre la estructura cristalina y la estructura amorfa. En particular, se mencionan las características físicas y químicas del compuesto borotelurita con traza de aluminio, matriz anfitriona procesada para el presente trabajo.

El **Capítulo 4** está dedicado a la descripción de la instrumentación y técnicas de espectroscopía luminiscente utilizadas para el registro de los espectros de absorción y emisión del material dopado con iones de  $\text{TR}^{3+}$  usadas en el presente trabajo para la caracterización espectroscópica de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  inmersos en el vidrio BTNA.

El **Capítulo 5** presenta el desarrollo experimental, resultados y análisis de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión para la caracterización espectroscópica de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  inmersos en el vidrio borotelurita BTNA adicionando un análisis comparativo del material presentado con otros vidrios de composición similar dopados con iones de  $\text{Dy}^{3+}$  que han reportado eficiente producción láser en el amarillo. Se presentan también, las conclusiones del trabajo de investigación propuesto y las perspectivas de trabajo sobre el mejoramiento de la respuesta radiativa de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  basadas en la variación en concentración de los componentes del material vítreo BTNA.

La bibliografía se encuentra al final de cada capítulo.

## CAPITULO 1. PROPIEDADES DE LOS IONES DE TR<sup>3+</sup> Y APLICACIONES

### 1.1 Reseña Histórica

El estudio de los elementos de las Tierras Raras del grupo de los lantánidos, ha sido por mucho tiempo, un tema de interés para los físicos y químicos a quienes les llevó más de un siglo determinar sus propiedades a partir de su descubrimiento (1794-1945). Debido a la similitud de sus propiedades físicas y químicas, los elementos correspondientes al grupo de los lantánidos y actínidos, elementos de transición interna, se ubican en los períodos 6° y 7° de la Tabla Periódica, respectivamente. Cada grupo está integrado por catorce elementos cuyas capas *4f* para los lantánidos y *5f* para los actínidos, comienzan a llenarse. En particular, el grupo de los lantánidos está integrado por los elementos que van desde el La ( $Z = 57$ ) hasta el Lutecio ( $Z = 71$ ). La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) considera también al Itrio ( $Z = 39$ ) y al Escandio ( $Z = 21$ ), elementos ubicados en el 5° y 4° período de la Tabla Periódica respectivamente, como elementos lantánidos [1], ya que exhiben propiedades similares a ese grupo a pesar de ser mucho más livianos y con una configuración electrónica muy diferente. Con excepción del La que no tiene electrones *4f*, los elementos conocidos históricamente como Tierras Raras (TR) se extienden desde el Ce ( $Z = 58$ ) hasta el Lu ( $Z = 71$ ) [2]. Datos geoquímicos confirman que varios de los elementos de TR son relativamente comunes en la corteza terrestre y se encuentran en pequeñas cantidades altamente mezclados entre sí con otros elementos, lo que dificulta su separación con alto grado de pureza. Nuevas técnicas para separar elementos de TR han sido llevadas a cabo en medio gaseoso, lo que ha permitido determinar su estructura electrónica encontrándose que su estado de oxidación más estable es el triplemente ionizado, dato con el que se pudieron definir sus propiedades físicas y químicas mediante técnicas espectroscópicas [3]. Por tal motivo, estos elementos son conocidos como iones trivalentes de Tierras Raras (TR<sup>3+</sup>) [3]

En la mayoría de los elementos que forman la Tabla Periódica, los electrones de valencia, de los cuales depende principalmente el comportamiento químico de enlace, se encuentran en la capa más externa del sistema atómico. En el caso de los lantánidos y, en particular de

los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , los electrones de valencia ocupan la capa interna  $4f$ , característica que les confiere propiedades físicas y químicas únicas. Esta singular configuración electrónica de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^N 5p^6 6s^2$  con  $N = 1, \dots, 14$ ), habilita propiedades ópticas de alta eficiencia que no se observan en los iones metálicos, lo que a su vez conduce a diversas y muy importantes aplicaciones en tecnología fotónica como la fabricación de láseres, detectores de radiación IR-Vis-UV [4] y gamma [5], convertidores ópticos de luz no visible a visible (proceso up-conversion) [6], dispositivos optoelectrónicos útiles en telecomunicación [7], iluminación [8], materiales transductores [9], aplicaciones en medicina [10] y cómputo rápido [11], fibras ópticas [12], memorias ópticas [13], láseres de estado sólido [14], entre otras [15]. Adicionalmente a las muy atractivas propiedades ópticas que exhiben los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , en la última década se ha desarrollado vertiginosamente la investigación de sus propiedades magnéticas ubicándolos como los mejores imanes artificiales [16].

## 1.2 Configuración electrónica de los iones de $\text{TR}^{3+}$

Los elementos de las TR se caracterizan por el llenado progresivo de los orbitales  $4f$ , mostrando una configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^N(5d^l)6s^2$  ( $N = 1, \dots, 14$ ), con dos o tres electrones externos. A partir de la configuración electrónica  $[\text{Xe}]$  se comienzan a adicionar, en forma consecutiva, electrones en la capa interna  $4f$  [3,17]. Los iones de  $\text{TR}^{3+}$  se obtienen removiendo electrones de las capas más externas,  $5d^l$  y  $6s^2$  ó  $4f^N$  y  $6s^2$ , según sea el caso. La **Tabla 1** muestra la configuración electrónica de los elementos de TR y de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  [18-19] para su comparación.

**Tabla 1.** Número atómico ( $Z$ ), símbolo químico, nombre y configuración electrónica de los elementos de TR y de los iones de  $TR^{3+}$  junto con el radio iónico ( $r_i$ , pm). Entre paréntesis, la nomenclatura del término que designa al estado base de ambas configuraciones determinados por las reglas de Hund [20].

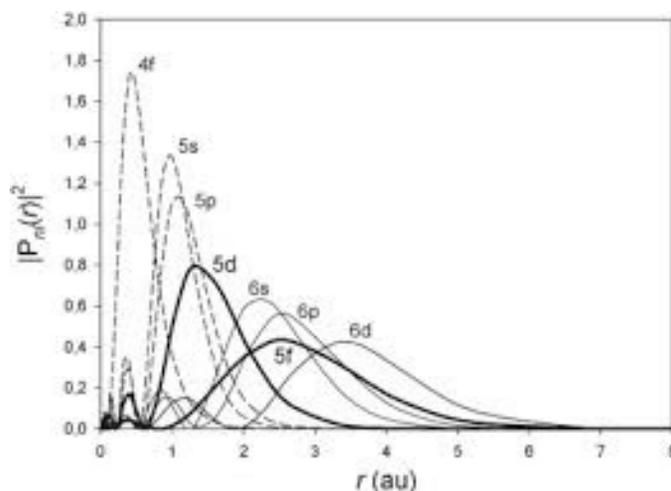
$Z$	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica		$r_i$
			TR	$TR^{3+}$	
58	Ce	Cerio	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$	1.010
59	Pr	Praseodimio	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	0.990
60	Nd	Neodimio	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	0.983
61	Pm	Prometio	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	0.970
62	Sm	Samario	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	0.958
63	Eu	Europio	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	0.947
64	Gd	Gadolinio	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	0.938
65	Tb	Terbio	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$	0.923
66	Dy	Disprosio	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	0.912
67	Ho	Holmio	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	0.901
68	Er	Erbio	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	0.890
69	Tm	Tulio	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	0.880
70	Yb	Iterbio	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	0.868
71	Lu	Lutecio	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	0.861

En la **Tabla 1** podemos observar que el radio iónico de los iones de  $TR^{3+}$  se reduce a medida que aumenta el número atómico  $Z$ , fenómeno conocido como “contracción lantánida”, como consecuencia de la descompensación electrónica que induce una mayor atracción de los electrones de capas más internas hacia el núcleo. La **Figura 1** muestra las densidades de distribución radial de las funciones de onda asociadas a los electrones en cada uno de los orbitales más externos del ión  $Gd^{3+}$  [21]. En la figura se puede observar el grado de penetración espacial de los orbitales  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  y  $5d$  respecto del núcleo atómico [22], apreciándose la profundidad a la que se encuentra la capa  $4f$  en relación a las  $5s$ ,  $5p$ , y  $6s$  y el solape parcial con la capa semillena  $5d$ .

Las funciones de onda  $4f$  están camuflajeadas por los orbitales más externos  $5s^2$ ,  $5p^6$ ,  $5d^1$ ,  $6s^2$ , fenómeno conocido como “apantallamiento” razón por la cual la interacción que experimentan los electrones  $4f$  con la radiación externa, es de campo débil. Específicamente, la radiación externa induce dos efectos simultáneos de polarización que debilitan la intensidad de su interacción con los iones ópticamente activos: (1) repulsión coulombiana entre los electrones  $4f$  y con los electrones de los estados excitados del grupo de iones y átomos con los que se enlaza el ión de  $TR^{3+}$  (sitio<sup>1</sup>), y (2) la atracción coulombiana de los electrones  $4f$  hacia su núcleo. Tales efectos acentúan la disminución

<sup>1</sup> En el caso de estudio, se denomina sitio a la molécula que contiene al ión de  $TR^{3+}$ . El resto de las moléculas constituyen la matriz.

del radio iónico de los iones de  $\text{TR}^{3+}$  incrementando con ello, el grado de apantallamiento al interactuar con radiación externa que promueve un movimiento oscilatorio de los electrones  $4f$ . Este apantallamiento de los electrones  $4f$  por capas más externas, es el responsable de que sus niveles energéticos permanezcan prácticamente fijos ante radiación externa independientemente del medio que los aloje (matriz) [23].



**Figura 1.** Representación de densidades de distribución radial  $P^2(r)$  respecto del núcleo ( $r$ ) de los orbitales  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$  del ion  $\text{Gd}^{3+}$  [23] Los orbitales  $4f$  presentan solape parcial con el orbital  $5d$ . Los niveles  $5f$ ,  $6p$ ,  $6d$  son orbitales del grupo de los actínidos.

Las transiciones electrónicas que generan la luminiscencia (absorción, excitación y fluorescencia) de los iones  $\text{TR}^{3+}$ , son las transiciones entre los estados  $4f^N$  (transiciones intraconfiguracionales) aunque las transiciones más energéticas  $4f \rightarrow 5d$  también pueden presentarse (transiciones interconfiguracionales). Las energías de las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de absorción ocurren mayoritariamente, en el rango espectral desde  $\sim 200$  hasta  $\sim 2500$  nm, es decir, en la región PUV-Vis-IR [19,20-22,23], donde PUV es la región espectral próxima al ultravioleta y CIR es la región espectral cercana al infrarrojo.

### 1.3 Propiedades de los iones de $\text{TR}^{3+}$

Como ya se ha mencionado, se puede obtener información considerable sobre la estructura electrónica y las propiedades físicas y químicas de las TR y de los iones de  $\text{TR}^{3+}$

mediante el análisis de sus propiedades espectroscópicas. La técnica de resonancia de haz atómico ha conducido a mediciones extremadamente finas que proporcionan información sobre las características electrónicas del estado fundamental de los átomos de TR, y las técnicas de resonancia paramagnética han precisado la configuración electrónica de los estados base de los iones de TR<sup>3+</sup>. En tanto que, los métodos de espectroscopia óptica proporcionan información sobre la estructura de niveles de energía y esquema de transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de los iones de TR<sup>3+</sup> [3].

Las propiedades ópticas de los iones de TR<sup>3+</sup> son atribuidas precisamente a las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , siendo de interés relevante para su análisis, aquellas que generan acción láser útil en el desarrollo de tecnología fotónica de alto rendimiento [24-25]. Estas atractivas propiedades ópticas de los iones de TR<sup>3+</sup> dependen de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja, las cuales, a su vez, se encuentran en función de su composición química. Las propiedades estructurales que una “buena” matriz debe exhibir para la generación de luminiscencia eficiente de los iones de TR<sup>3+</sup> son: alta pérdida centrosimétrica de los sitios de TR<sup>3+</sup> que induzca un mayor grado de desdoblamiento del nivel basal del ión, alto índice de refracción del medio y adecuada mezcla de estados de paridad opuesta que habilite un mayor número de transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  con pobre disipación de energía radiante por calor. En este sentido, el vidrio borotelurita ha mostrado ser una excelente matriz para promover una alta eficiencia de la respuesta láser de los iones de TR<sup>3+</sup> con baja carga térmica [26]. En especial, el presente trabajo aborda el estudio del comportamiento radiativo de los iones de Dy<sup>3+</sup> en vidrios boroteluritas para aplicación láser debido a la escasez de reportes al respecto.

#### **1.4 Aplicaciones de los iones de TR<sup>3+</sup>**

Las singulares propiedades ópticas de los iones de TR<sup>3+</sup> han impulsado la generación de nuevos materiales cuyas propiedades estructurales han mejorado notablemente la fluorescencia de los iones de TR<sup>3+</sup> y, en particular, el rendimiento cuántico de sus líneas láser haciendo más eficiente la operatividad de los actuales dispositivos optoelectrónicos útiles en iluminación, imagenología y producción de luz láser, en general.

A continuación, se presentan algunas de las principales aplicaciones en tecnología fotónica e investigación.

#### **1.4.1 Aplicaciones para generar energía limpia.**

Los iones de  $TR^{3+}$  son una fuente alternativa para la generación de energía limpia de modo transdisciplinario. El gran número de niveles de energía derivado de las muy particulares configuraciones electrónicas  $4f$  de los iones de  $TR^{3+}$ , los hace idóneos para el bombeo óptico de alta energía y para procesos de conversión de energía del infrarrojo al visible (proceso up-conversion) [27]. Los iones de  $TR^{3+}$ , especialmente  $Sm^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , son usados como absorbedores eficientes de neutrones para el control de la fisión nuclear [28], como supermagnetos de alto rendimiento para accionar turbinas eólicas para la generación de electricidad [29], como cortadores láser en la industria automotriz [30], como materiales absorbentes de radiación infrarroja en celdas solares [31], como materiales base para la producción comercial de diodos emisores de luz (*LED*: light emitting diode, por sus siglas en inglés) [32], y como sensores de gas, hidrocarburos y pH [33], entre otras aplicaciones involucradas en la generación de energía limpia.

#### **1.4.2 Láseres**

El perfil afilado de las líneas de emisión  $4f - 4f$  de los iones de  $TR^{3+}$  derivado del “apantallamiento” que experimentan los electrones  $4f$ , los hace altamente eficientes para la producción de luz intensa y brillante definiéndolos como excelentes sistemas láser. Entre todas las aplicaciones de la luz láser de los iones de  $TR^{3+}$  se destacan, en investigación, la espectroscopía óptica, como preamplificadores para producción de emisión estimulada de alta energía [34] y la fusión por láser [35]; en medicina, como marcadores luminiscentes e imagenología de alta fidelidad para precisión de diagnósticos clínicos [36], en el procesado de materiales, para el cortado, soldadura, perforado y modelado de metales [30], en cómputo, como transductores<sup>2</sup> optoelectrónicos de gran rapidez para cálculos densos (cómputo ultra rápido) [37], en la milicia, como detectores-blancos de alta precisión [38], y

---

<sup>2</sup> Un material transductor es un dispositivo que transforma un tipo de energía en otra. En particular, los iones de  $TR^{3+}$  son altamente eficientes en la transformación de energía radiante en energía eléctrica y viceversa por efecto fotoeléctrico.

en el almacenamiento óptico de alta densidad de información, imagen y audio, en dispositivos DVD y CD-room.

### 1.4.3 Telecomunicaciones

Actualmente, la comunicación digital (televisión, internet, etc.) se realiza a través de fibra óptica mediante la transmisión de señal en condiciones de reflexión interna total. La señal transmitida se encuentra codificada en el pulso láser de los iones de  $Er^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  básicamente, inmersos en vidrios o polímeros [39]. La fibra óptica es un dispositivo que logra transmitir una alta densidad de información a través de distancias muy grandes con una muy baja atenuación de la señal láser con una eficiencia de alrededor de 14 tera-bit por segundo por 160 km de recorrido [40]. Los sistemas WDM (Wavelength Division Multiplexing, por sus siglas en inglés) son los sistemas encargados de dividir la señal láser de banda ancha en múltiples canales de transmisión. La alta densidad de información queda codificada en el ancho de banda de la emisión estimulada por lo que es deseable que éste sea lo más extenso posible sin que la carga térmica de la matriz aniquile la señal láser. Para tales propósitos, es necesario el uso de materiales amorfos como matrices huésped de los iones de  $TR^{3+}$ .

### 1.4.4 Imanes Permanentes

En los últimos años, la tecnología ha requerido de materiales de alta magnetización (momento magnético por unidad de volumen) para la fabricación de dispositivos de gran almacenamiento de información. La alta magnetización de un material es el resultado de una dirección preferencial espontánea de momentos magnéticos por debajo de la Temperatura de Curie. Tales materiales son llamados materiales ferromagnéticos que constituyen medios ideales para generar corriente eléctrica a un costo extremadamente bajo ya que la energía electrostática del sistema depende de la orientación relativa de los espines de sus electrones [41]. Los materiales ferromagnéticos funcionan como un superconductor<sup>3</sup> operando por arriba de la temperatura ambiente [42].

---

<sup>3</sup> Los superconductores son materiales en los cuales la resistividad a la conducción de carga eléctrica se ha reducido prácticamente a cero bajando temperatura hasta un punto crítico. La superconductividad es destruida por campos magnéticos muy intensos [41].

Los iones de  $TR^{3+}$  ofrecen una alternativa decisiva en la mejora de las propiedades exclusivas de los imanes ya que poseen propiedades magnéticas excepcionales cuando son inmersos en compuestos cristalinos como el  $CrBr_3$ ,  $EuO$  y el  $EuS$  [41]. Permiten la elaboración de imanes con la capacidad de almacenar grandes cantidades de energía en un volumen pequeño, favoreciendo así la miniaturización de dispositivos magnéticos. Los materiales ferromagnéticos basados en iones de  $TR^{3+}$  han sido utilizados en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de altas densidades de información como unidades de disco de computadora, tarjetas de memoria, videocámaras, así como su aplicación a vehículos de energía solar, dispositivos médicos, aeroespaciales, turbinas de alta velocidad y generadores de viento de transmisión directa de baja velocidad, entre otras. Además de las propiedades magnéticas, otras propiedades como la resistencia mecánica también son requeridas en estos materiales debido a las rudas condiciones de trabajo que a menudo se imponen en tales dispositivos. La **Tabla 2** muestra algunas de las principales aplicaciones en la industria de los iones de  $TR^{3+}$ .

**Tabla 2.** Principales aplicaciones en la industria basadas en las propiedades luminiscentes y magnéticas de los iones de  $TR^{3+}$  [43-46].

$TR^{3+}$	Aplicaciones
Cerio	Catalizadores de automóviles, refinerías de petróleo, aleaciones metálicas, motores híbridos y baterías híbridas
Praseodimio	Imanes, motores híbridos, baterías híbridas, discos duros de computadora, teléfonos móviles, cámaras, reflectores, piezas de aviones.
Prometio	Unidades portátiles de rayos X.
Neodimio	Imanes de alta fuerza, catalizadores de automóviles, refinerías de petróleo, discos duros de computadora, laptops, teléfonos móviles, auriculares, cámaras, motores híbridos.
Samario	Imanes
Europio	Color rojo para pantallas de televisión, de computadora y fibra óptica.
Gadolinio	Imanes.
Disprosio	Imanes permanentes, motores híbridos, baterías híbridas, discos duros de ordenador, teléfonos móviles y cámaras.
Terbio	Fósforos, imanes permanentes, discos duro de computadora, teléfonos móviles y cámara.
Erbio	Láser de estado sólido, blindaje ante radiación gamma, fibra óptica.
Itrio	Produce el color rojo en tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes, cerámica, aleaciones metálicas, fibra óptica.
Holmio	Coloración de vidrio, láser.
Tulio	Instrumentos médicos como rayos X.
Lutecio	Catalizadores en la refinación de petróleo.
Yterbio	Láser y aleaciones de acero.

## Referencias

- [1] E. J. Baran, «La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras», *Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat.*, pp. 85-105, 2016.
- [2] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn y A. T. Hutton, NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005 (Red Book), Norfolk, Reino Unido: RSC Publishing (IUPAC), 2005.
- [3] B. G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, New York: Interscience Publishers, 1965.
- [4] J. Donaldson y G. Williams, «A luminescence study of NaMgF<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> and NaMgF<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> for applications in radiation dosimetry», *International Journal of Nanotechnology*, vol. 14, n° 1/2/3/4/5/6, 2017.
- [5] G. Sathiyapriya, K. Marimuthu, M. I. Sayyed, A. Askin y O. Agar, «An investigation on physical, structural and gamma ray shielding features of Dy<sup>3+</sup> ions doped Telluroborate glasses», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 522, n° 119574, 2019.
- [6] G. Tripathi, V. Kumar Rai y S. B. Rai, «Spectroscopy and upconversion of Dy<sup>3+</sup> doped in sodium zinc phosphate glass», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 62, n° 4-5, pp. 1120-1124, 2005.
- [7] 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 Dy<sup>3+</sup> ions doped alkaline-earth boro tellurite glasses for optoelectronic devices», *Optical Materials*, vol. 85, pp. 200-210, 2018.
- [8] S. Kaewjaeng, C. Jumpee, S. Kothana, J. Kaewkhao, N. Srisittipokakunb y H. Kim, «White emission from NaO-BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass system Doped with Dy<sup>3+</sup>», *Materials Today: Proceedings*, vol. 17, p. 1774–1779, 2019.
- [9] A. Pele, A. Braud, J. Doualan, F. Starecki, V. Nazabal, R. Chahal, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, R. Moncorge y P. Camy, «Dy<sup>3+</sup> Doped GeGaSbS Fluorescent Fiber at 4.4 mm for optical gas sensing: Comparison of simulation and experiment», *Optical Materials*, pp. 1-8, 2016.
- [10] A. S. Rajashekharaiyah, G. Darshan, H. B. Premkumar, P. Lalitha, S. Sharma y H. Nagabhushana, «Hierarchical Bi<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Dy<sup>3+</sup> architectures fabricated by bio-surfactant assisted hydrothermal route for anti-oxidant, anti-bacterial and anti-cancer activities», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 242, 2019.

- [11] S. Tanabe, «Development of Rare-Earth Doped Fiber Amplifiers for Broad Band Wavelength-Division-Multiplexing Telecommunication», de *Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation*, vol. 2, Tokyo, IPAP Books, 2005, pp. 101-112.
- [12] J. Dorosz, «Doped Dy<sup>3+</sup> ring core optical fibre», *Proc. SPIE. Integrated Optics and Photonic Integrated Circuits*, vol. 5451, 2004.
- [13] A. N. Georgobiani, V. B. Gutan, V. Demin y V. Semendyaev, «Luminescence and Optical-Memory Model of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup> and Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup>», *Inorganic Materials*, vol. 45, n° 11, p. 1289–1294, 2009.
- [14] V. Himamaheswara Rao, P. Syam Prasad, M. Mohan Babu, P. Venkateswara Rao, T. Satyanarayana, L. F. Santos y N. Veeraiah, «Spectroscopic studies of Dy<sup>3+</sup> ion doped tellurite glasses for solid state lasers and white LEDs», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 2017.
- [15] A. J. Steckl y J. M. Zavada, «Photonic Applications of Rare-Earth-Doped Materials», *MRS Bulletin*, vol. 24, n° 9, Septiembre 1999.
- [16] T. Miyake y H. Akai, «Quantum Theory of Rare-Earth Magnets», *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, n° 041009, 2018.
- [17] B. G. Wybourne, «The fascination of the rare earths then, now and in the future», *Journals of Alloys and Compounds*, n° 380, pp. 96-100, 2004.
- [18] R. Chang, QUÍMICA, México: mcGRaW-HiLL, 2010.
- [19] G. Liu y B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, G. Liu y B. Jacquier, Edits., Berlin: Springer-Verlag., 2005.
- [20] D. Sutton, Espectros Electronicos de los complejos de metales de transición, Barcelona, España. Reverté S.A, 1975
- [21] A. Freeman, «Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic», *Physical Review*, vol. 127, n° 6, pp. 2058-2075, 1962.
- [22] R. D. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances», *Acta Crystallographica*, pp. A32, 751, 9 Marzo 1976.
- [23] B. Henderson y G. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [24] W. Miniscalco, Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses, Massachusetts, 2001.

- [25] O. L. Malta, «Intensities of 4f-4f Transitions in Glass Materials», *Quim. Nova*, vol. 26, n° 6, pp. 889-895, 2003.
- [26] S. Kolavekar y N. H. Ayachit, «Synthesis of praseodymium trioxide doped lead-boro-tellurite glasses and their optical and physical properties», *Journal of Materiomics*, 2019.
- [27] A. Lira Campos y M. Mayorga Rojas, «Luminiscencia up-convertida de iones  $\text{TR}^{3+}$ », *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, pp. 114-118, 2011.
- [28] P. Niedbalski, C. Parish, A. Kiswandhi, L. Fidelino, C. Khemtong, Z. Hayati, L. Song, A. Martins, A. Dean Sherry y L. Lumata, «Influence of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doping on 13C dynamic nuclear polarization», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, n° 014303, 2017.
- [29] J. Dodd, «Wind Power Monthly», 30 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <https://www.windpowermonthly.com/article/1519221/rethinking-use-rare-earth-elements>. [Último acceso: 28 Abril 2020].
- [30] P. Peyre, «Laser shock processing of materials, physical processes involved and examples of applications», *Journal of Laser Applications*, vol. 8, pp. 135-141, 1996.
- [31] N. Yao, J. Huang, K. Fu, S. Liu, E. D., Y. Wang, X. Xu, M. Zhu y B. Cao, «Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells with down conversion material  $\text{ZnO:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ », *Journal Of Powers Sources*, 2014.
- [32] Shinde, Kartik y S. Dhoble, « $\text{Dy}^{3+}$  Activated  $\text{Na}_2\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_4$  novel phosphor for white LED», *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 13, n° 5, pp. 519-522, 2011.
- [33] Y. Dwivedi y S. C. Zilio, «Advances in Rare Earth Spectroscopy and Applications», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, p. 1578–1596, 2014.
- [34] G. V. Vázquez, G. Muñoz, I. Camarillo, C. Falcony, U. Caldiño y A. Lira, «Spectroscopic analysis of a novel  $\text{Nd}^{3+}$ -activated barium borate glass for broadband laser amplification», *Elsevier. Optical Materials*, vol. 46, pp. 97 - 103, 2015.
- [35] M. Jayasimhadri, «Optical properties of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in alkali tellurofluorophosphate glasses for laser materials», *Journal of Physics*, vol. 39, n° 4, 2006.
- [36] H. Townley, «Applications of the rare Earth Elements in Cancer Imaging and Therapy», *Current Nanoscience*, vol. 9, 2013.
- [37] C. J. Bender y L. J. Berliner, *Computational and Instrumental Methods in EPR* Volume 25; Cap. 1 Microwave amplitude modulation technique to measure spin-lattice T1 and spin-spin T2 relaxation times., New York, USA: Springer, 2006.

- [38] R. Sáez Puche, «Tierras Raras: Materiales Avanzados», *Segunda Epoca*, pp. 1-26, 2000.
- [39] I. Savelii, H. Hamzaoui, L. Bigot, G. Bouwmans, I. Fsaifes, B. Capoen y M. Bouazaoui, «Nanostructuring an erbium local environment inside sol-gel silica glasses: toward efficient erbium optical fiber lasers», *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, 2016.
- [40] S. Tanabe, «Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers», p. 815–824, 2002.
- [41] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8va. ed., John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [42] G. Asti, «Permanent Magnets», *Kluwer Academic Publishers*, pp. 309-375, 1994.
- [43] J. Martínez C. y A. V. del Valle Giles, «Las tierras raras: un sector estratégico para el desarrollo tecnológico de China», *Cuadernos de Trabajo del CECHIMEX*, n° 6, 2014.
- [44] G. Lakshminarayana, S. O. Baki, K. M. Kaky, M. I. Sayyed, H. O. Tekin, A. Lira, I. V. Kityk y M. A. Mahdi, «Investigation of structural, thermal properties and shielding parameters for multicomponent borate glasses for gamma and neutron radiation shielding applications», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, pp. 222–237, 2017.
- [45] G. Lakshminarayana, S. O. Baki, M. I. Sayyed, M. G. Dong, A. Lira, A. S. M. Noor, I. V. Kityk y M. A. Mahdi, «Vibrational, thermal features, and photon attenuation coefficients evaluation for  $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO-Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$  glasses as gamma-rays shielding materials», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 481, pp. 568–578, 2018.
- [46] G. Lakshminarayana, M. I. Sayyed, S. O. Baki, A. Lira, M. G. Dong, K. M. Kaky, y I. V. Kityk, «Optical absorption and gamma-radiation-shielding parameter studies of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped multicomponent borosilicate glasses», *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2018.

## CAPITULO 2. TEORÍA Y METODOLOGÍA JUDD-OFELT

### 2.1 Introducción

Los primeros investigadores en este campo de la física observaron que el espectro de absorción óptica de iones de  $TR^{3+}$  inmersos en sales estaba constituido por numerosas bandas muy intensas y de perfiles afilados semejantes a las que exhibe el espectro atómico de un elemento aislado. Un gran progreso sobre el origen de las intensidades y perfiles de estas bandas se llevó a cabo posteriormente, con las investigaciones de H. Bethe, H. A. Kramers [1] y J. H. Van Vleck [2]. Van Vleck determinó, a partir de cálculos muy básicos, que los probables mecanismos que generaban las bandas de los iones de  $TR^{3+}$  pueden ser debidos a transiciones de tipo dipolar eléctrico, de tipo dipolar magnético y/o a transiciones de tipo cuadrupolar eléctrico ocurriendo entre estados de la configuración  $4f$ . En el análisis presentado por Van Vleck [2], se señala que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  impulsadas por dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico son permitidas por Regla de Laporte [3] por ser ambos operadores de paridad par. Sin embargo, la contribución por dipolo magnético a las transiciones  $4f - 4f$  sólo la verifican débilmente pocas transiciones, en tanto que, la contribución por cuadrupolo eléctrico es prácticamente nula. Basado en estos resultados, Van Vleck concluye que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  son debidas principalmente a contribución de tipo dipolar eléctrico las cuales son prohibidas por Regla de Laporte [3] dado que sus estados inicial y final presentan la misma paridad bajo la acción de un operador impar. No obstante, Van Vleck sustentó semicuantitativamente que, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de tipo dipolar eléctrico podrían ser permitidas si se considera la acción del campo eléctrico local del sitio<sup>4</sup> sobre los electrones  $4f$  del ión de  $TR^{3+}$  ante la interacción con radiación externa, por lo que el campo eléctrico local podría inducir la participación de estados de paridad opuesta necesarios para no violentar la Regla de Laporte. Tal teoría fue conocida como Teoría del Campo Cristalino<sup>5</sup> [4-6], teoría que justifica teóricamente las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  por dipolo eléctrico considerando la pérdida de simetría del

<sup>4</sup> En el caso de estudio, se denomina sitio a la molécula que contiene al ión de  $TR^{3+}$ . El resto de las moléculas constituyen la matriz.

<sup>5</sup> Actualmente es aceptable designarla como Teoría del Campo Ligando para incorporar matrices no-cristalinas como los vidrios, cerámicas y polímeros.

sitio y el acoplamiento vibracional de la matriz con el ión de  $TR^{3+}$  (acoplamiento ión-red o electrón-fonón) introducido vía el campo eléctrico local del sitio. Esta es la razón por la cual las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  se denominaron, en un principio, como transiciones forzadas o débilmente permitidas. Fue hasta el año de 1962 cuando pudo desarrollarse la Teoría Judd-Ofelt (JO) [7-8], que explica satisfactoriamente el origen de los perfiles afilados en los espectros de absorción de los iones de  $TR^{3+}$  desde la perspectiva de una mecánica cuántica más estructurada, que dilucidó los mecanismos responsables que habilitan las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ . La Teoría JO fue desarrollada de manera independiente por los investigadores George S. Ofelt y Brian R. Judd verificando que las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  son impulsadas fundamentalmente, por interacción dipolar eléctrica, con mínima participación de interacciones de tipo dipolar magnético e interacciones de tipo cuadrupolar eléctrico despreciables. La teoría JO propone un Hamiltoniano que correlaciona al Hamiltoniano del ión libre, desarrollado en la aproximación de campo central por lo que es un Hamiltoniano de simetría esférica (armónicos esféricos como funciones de onda), con el potencial eléctrico generado del entorno químico (campo eléctrico del sitio), considerando equipoblamiento del estado basal del ión y medio isotrópico. De esta manera, la Teoría JO acopla los estados impares de los estados excitados del grupo de ligandos con los términos pares del Hamiltoniano del ión libre.

Para poder caracterizar las capacidades radiativas de los iones de  $TR^{3+}$  a partir de los espectros de absorción, se modificaron las expresiones teóricas propuestas por Judd y Ofelt en sus respectivos artículos, para integrar los parámetros experimentales equivalentes. De esta manera, se determinó que la intensidad de las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  de los iones de  $TR^{3+}$  es proporcional al área de las bandas de absorción observadas y que la condición de estado basal equipoblado se verifica con la espectroscopía de absorción óptica a temperatura ambiente. Es así que, la Teoría JO se transforma en un formalismo fenomenológico ya que debe de integrar la información experimental al cálculo de los parámetros teóricos. Finalmente, se debe de mencionar que la Teoría JO se aplica tanto para transiciones  $4f - 4f$  de absorción como de emisión vía los denominados parámetros de

intensidad JO siendo una teoría exclusiva para caracterizar espectroscópicamente a los iones de  $TR^{3+}$ .

## 2.2 Teoría Judd-Ofelt

La teoría JO está fundamentada en la Aproximación de Campo Central (correlación de la interacción coulombiana y energía cinética de todos electrones del ión de  $TR^{3+}$  con la carga efectiva del núcleo), la aproximación Russell-Saunders de Acoplamiento Intermedio para el ión libre (acoplamiento espín-órbita de los electrones  $4f$ ) y la acción del campo eléctrico que genera el grupo de ligandos sobre los electrones  $4f$  del ión de  $TR^{3+}$  (potencial eléctrico del Campo Ligando) asumiendo que el medio es isotrópico y que el estado basal del ión está equipoblado. En consecuencia, los procesos de absorción y emisión de los iones de  $TR^{3+}$ , son considerados procesos exclusivamente radiativos por la Teoría JO. Apoyándose en este formalismo, es posible obtener los parámetros espectroscópicos que definen el comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$  a partir de la determinación de los parámetros de intensidad JO ( $\Omega_t$ , con  $t = 2, 4$  y  $6$ ) mediante un análisis sistemático de las transiciones  $4f - 4f$  de absorción. Los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , proporcionan información sobre las propiedades estructurales del campo ligando ( $TR^{3+}$ -O) de las que dependen las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$ .

Debido a que las transiciones de absorción  $4f - 4f$  de los iones de  $TR^{3+}$  son impulsadas básicamente por dipolos eléctricos inducidos<sup>6</sup> al interior del ión ópticamente activo por el campo ligando perturbado por la radiación externa, éstos se pueden modelar como osciladores cuánticos cuyos desplazamientos son referidos a un punto de equilibrio asumido como estable. Específicamente, el campo de radiación externo interactúa con el campo ligando de los electrones del sitio para después transferir la perturbación vibracional a los electrones  $4f$  atendiendo a la aproximación de campo débil. Ya que las intensidades de absorción de las bandas indican el grado de interacción entre los dipolos eléctricos inducidos con el campo ligando, su cuantificación se obtiene con los parámetros espectroscópicos de absorción definidos en la Teoría JO como “fuerzas del oscilador dipolar eléctrico”. Por ello, las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico son fuertemente

---

<sup>6</sup> La radiación externa polariza las cargas efectivas negativa (electrones) y positiva (núcleo) del ión de  $TR^{3+}$ , generando dipolos eléctricos oscilantes.

dependientes del entorno químico del ión de  $TR^{3+}$ . Contrariamente, las “fuerzas del oscilador dipolar magnético” dependen exclusivamente del acoplamiento entre los momentos angulares de espín y orbital de los electrones  $4f$  por lo que son independientes del grupo de ligandos.

El Hamiltoniano desarrollado en la aproximación de campo débil que da cuenta de las interacciones internas de los iones de  $TR^{3+}$  y de la acción del campo ligando (CL) sobre los electrones  $4f$ , es el Hamiltoniano total  $H_{4f}$ :

$$H_{4f} = H_0 + H_{e-e} + H_{SO} + V_{CL} \dots \dots (1)$$

El primer término  $H_0$  de (1), integra la energía cinética de los electrones del ión y las interacciones coulombianas entre el total de electrones del sitio y la carga efectiva positiva del núcleo del ión en la Aproximación de Campo Central<sup>7</sup>. El segundo término  $H_{e-e}$  corresponde a la interacción coulombiana de repulsión entre los electrones  $4f$ . En tanto que, el tercer término  $H_{SO}$  incorpora la interacción espín-órbita de los electrones  $4f$  relacionada con las contribuciones de tipo dipolar magnético que pudieran contribuir a las transiciones  $4f-4f$  tratada bajo la Aproximación Intermedia de Russell-Saunders [9] por ser un orbital multielectrónico. Estos tres primeros términos forman el Hamiltoniano del ión libre  $H_{IL}$ . El último término de (1) corresponde a la acción del campo eléctrico del grupo de ligandos sobre

los electrones  $4f$  a través del potencial eléctrico del Campo Ligando (CL)  $V_{CL}$ . Ahora podemos resumir al Hamiltoniano  $H_{4f}$  como un Hamiltoniano del ión libre  $H_{IL}$  más el potencial del Campo Ligando  $V_{CL}$  introducido como una perturbación a primer orden al primero [9]:

$$H = H_{IL} + V_{CL} \dots \dots (2)$$

---

<sup>7</sup> La Aproximación de Campo Central es útil en el tratamiento teórico de átomos multielectrónicos con un número atómico  $Z$  grande, siendo obtenida por el Método de Autoconsistencia de Hartree-Fock. Este método considera la interacción de Coulomb para cada uno de los electrones de carga  $-e$  del átomo multielectrónico con el núcleo de carga  $+Ze$  y el resto de sus electrones  $-(Z-1)e$ . Los electrones atómicos son tratados como moviéndose de manera independiente en un potencial neto  $V(r)$  simétricamente esférico donde  $r$  es la coordenada radial del electrón respecto del núcleo. La simulación considera diversos valores del potencial  $V(r)$ . Cuando  $r \rightarrow 0$  se considera la atracción de Coulomb completa  $(+Ze)$  y cuando  $r \rightarrow \infty$  se considera una sola carga neta  $+e$  debido a que la carga nuclear  $+Ze$  queda apantallada por la carga de los electrones más internos  $-(Z-1)e$ . Por tanto, el método opera con funciones de onda donde las variables angulares son independientes de la variable radial  $\Psi_{H-F} = \Phi(\phi, \theta)\psi(r)$  (esféricos armónicos) [10].

El Hamiltoniano (2) permite determinar las funciones de onda  $4f$  y, por tanto, las energías de los niveles electrónicos  $4f$  llamados niveles Stark, los cuales se presentan prácticamente fijos por el efecto de “apantallamiento” ante radiación externa. Una vez conocidas las funciones de onda de los electrones  $4f$  se pueden obtener los valores esperados de las transiciones  $4f - 4f$  por dipolo eléctrico y, en su caso, por dipolo magnético. En el desarrollo de este proceso, se obtienen los llamados “elementos de matriz doblemente reducidos” vía la determinación de los símbolos  $6j$  para la configuración  $4f^N$ , mismos que permiten el cálculo de los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ . Debido a que las energías de los niveles Stark de los electrones  $4f$  se presentan prácticamente fijos de matriz a matriz por el efecto de “apantallamiento” ante radiación externa, los “elementos de matriz doblemente reducidos” también varían muy poco de matriz a matriz. Las fuerzas del oscilador cuántico por dipolo eléctrico para las transiciones  $4f - 4f$  se encuentran en función de los “elementos de matriz doblemente reducidos”. De acuerdo a la Teoría JO, los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , son obtenidos al ajustar las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico de absorción observadas ( $f_{exp}$ ) y los “elementos de matriz doblemente reducidos” por el método de mínimos cuadrados. Los “elementos de matriz doblemente reducidos” han sido calculados y reportados para cada transición entre niveles Stark, por diversos autores para todos los iones de  $TR^{3+}$  [no sé a qué se refiere la referencia 9]. Sin embargo, el ajuste JO también puede realizarse entre las intensidades de absorción por dipolo eléctrico observadas ( $S_{exp}$ ) y los “elementos de matriz doblemente reducidos”, ver **Anexo A**, siendo este último, el procedimiento seguido en la presente tesis. En resumen, el ajuste JO se realiza entre las intensidades experimentales,  $S_{exp}$ , y las intensidades por dipolo eléctrico,  $S_{cal}$ , vía los “elementos de matriz doblemente reducidos”, o entre las fuerzas del oscilador experimentales,  $f_{exp}$ , y las fuerzas del oscilador por dipolo eléctrico,  $f_{cal}$ , vía los “elementos de matriz doblemente reducidos”. El parámetro  $\Omega_2$  proporciona información sobre el grado de pérdida centrosimétrica de los sitios y el grado de covalencia de los enlaces del ión con el grupo de ligandos,  $\Omega_6$  contiene las integrales radiales de superposición de las configuraciones  $4f$  y  $5d$  por lo que determina el grado de mezcla de estados de paridad opuesta que relajan la regla de Laporte mediante el acoplamiento vibracional ión-red. Al momento, el parámetro  $\Omega_4$  continúa relacionado con el parámetro  $\Omega_6$ , estimando conjuntamente, el grado de rigidez del medio que aloja a los iones de  $TR^{3+}$ .

Es preciso comentar, que la propiedad estructural del parámetro  $\Omega_4$  no ha sido posible establecerla de manera aislada.

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , es posible calcular los principales parámetros espectroscópicos de absorción y de emisión: intensidad teórica de la transición por dipolo eléctrico ( $S_{cal}$ ) y por dipolo magnético ( $S_{dm}$ ), fuerzas del oscilador dipolar eléctrico ( $f_{cal}$ ) y dipolar magnético ( $f_{dm}$ ), probabilidades de emisión radiativa por dipolo eléctrico ( $A_{de}$ ) y por dipolo magnético ( $A_{dm}$ ), coeficientes de distribución de luminiscencia ( $\beta_{rad}$ ), vidas medias radiativas ( $\tau_{rad}$ ) de los niveles Stark considerados, y eficiencia cuántica del nivel emisor láser del ión ópticamente activo ( $\eta$ ) una vez obtenida la vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ).

### 2.3 Metodología Judd-Ofelt

Se conoce como metodología JO al conjunto de expresiones que incorporan los resultados experimentales, basadas en los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , obtenidos mediante el ajuste JO, ver **Anexo A**, y del análisis de los espectros de absorción y emisión para la caracterización espectroscópica de los iones de TR<sup>3+</sup>.

#### 2.3.1 Parámetros Espectroscópicos de Absorción

Una vez identificadas las transiciones  $4f-4f$  asociadas con las bandas desplegadas en el espectro de absorción de los iones de TR<sup>3+</sup>, se cuantifica su intensidad experimental  $S_{exp}$  (cm<sup>2</sup>) con la expresión [11]:

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

donde  $h$  es la constante de Planck ( $1.674 \times 10^{-28}$  g·cm<sup>2</sup>/s),  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^{10}$  cm/s),  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$  ( $4.083 \times 10^{-10}$  esu),  $N$  es la concentración de iones TR<sup>3+</sup> (iones/cm<sup>3</sup>) la cual se determina a partir de la densidad y el porcentaje en peso de los componentes de la muestra,  $\lambda$  es la longitud de onda (pico o

baricentro) de la transición en cm, y  $2J + 1$  es la multiplicidad del estado basal del ión (proyecciones  $M_J$  o número de posibles desdoblamientos). El factor de corrección por contribución dipolar eléctrica del campo ligando  $\chi_{de}$  considerando medio isotrópico, se obtiene con la expresión [12]:

$$\chi_{de} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \dots \dots (4)$$

donde  $n$  es el índice de refracción de la muestra obtenido experimentalmente. El término  $\int \alpha(\lambda) d\lambda$  de (3) es la absorción integrada o área de la banda en unidades de coeficiente de absorción óptica  $\alpha(\lambda)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303}{x} (D.O.) \dots \dots (5)$$

donde  $x$  es la trayectoria óptica recorrida por el haz de bombeo en el material y D.O. es la densidad óptica.

La intensidad calculada  $S_{cal}$  ( $\text{cm}^2$ ) de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico se obtiene con la expresión [12]:

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

donde  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$ ,  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  y  $6$ ) son los parámetros de intensidad JO,  $\langle || U^t || \rangle^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos con  $U^t$  operador tensorial unitario de rango  $t$ ,  $J$  y  $J'$  son los estados inicial y final de la transición, respectivamente. En el caso de transiciones de absorción,  $J$  es el estado basal del ión de  $\text{TR}^{3+}$  y en el caso de transiciones de emisión,  $J$  es el estado desde donde se producen los decaimientos. Los  $\langle || U_t || \rangle^2$  se obtienen al resolver las integrales radiales de interacción entre los electrones  $4f$  con el grupo de ligandos considerados en la parte radial de la función de onda del Hamiltoniano  $H$  (2). Como se ha mencionado, dado que la energía de los niveles Stark se mantiene prácticamente constante por el apantallamiento, los  $\langle || U_t || \rangle^2$  varían ligeramente de matriz a matriz manteniéndose prácticamente fijos, por tanto, pueden usarse los reportados en la literatura. Los  $\langle || U_t || \rangle^2$  considerados para los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el presente trabajo, son los tabulados en la referencia [13].

La fuerza del oscilador experimental  $f_{exp}$  ( $\text{cm}^2$ ) de cada transición de absorción observada se calcula con la expresión [12]:

$$f_{exp} = \frac{2mc}{\alpha_f N \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots \dots (7)$$

donde  $m$  es la masa del electrón ( $9.11 \times 10^{-28}$  gr),  $N$  es la concentración de iones (iones/ $\text{cm}^3$ ), y  $\alpha_f$  es el factor de estructura fina con valor de  $\sim 1/137$  [14].

La fuerza del oscilador dipolar eléctrico,  $f_{cal}$  ( $\text{cm}^2$ ) se determina con la expresión [12]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{(2J+1)} \left( \chi_{de} \cdot \frac{S_{de}}{e^2} \right) \dots \dots (8)$$

Aunque débiles y escasas, las fuerzas del oscilador dipolar magnético deben de considerarse si se satisfacen las siguientes reglas de selección para una transición  $J \rightarrow J'$  [15]:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ Prohibida} \dots \dots (9)$$

La intensidad de transición por contribución dipolar magnética  $S_{dm}$  ( $\text{cm}^2$ ) es obtenida con la relación [12]:

$$S_{dm} = \left[ \frac{eh}{4\pi m_e c} \right]^2 |\langle f^N J \| L + 2S \| f^N J' \rangle|^2 \dots \dots (10)$$

donde  $L + 2S$  es el operador dipolar magnético y  $|\langle f^N J \| L + 2S \| f^N J' \rangle|^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz para transiciones por dipolo magnético calculados con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [12]:

La fuerza del oscilador por dipolo magnético  $f_{dm}$  ( $\text{cm}^2$ ) de la transición se obtiene con la expresión [12]:

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{(2J+1)} \left( \chi_{dm} \cdot \frac{S_{dm}}{e^2} \right) \dots \dots (11)$$

donde  $\chi_{dm}$  es la corrección al índice de refracción  $n$  por contribución dipolar magnética del campo ligando. El parámetro espectroscópico  $\chi_{dm}$  para transiciones de absorción considerando un material isotrópico es [12]:

$$\chi_{dm} = n \dots \dots (12)$$

En tanto que, para transiciones de emisión es:

$$\chi_{dm} = n^3 \dots \dots (13)$$

Las  $S_{dm}$  y las  $f_{dm}$  son debidas al acoplamiento spin-órbita de los electrones  $4f$  por lo que son independientes del entorno químico [16].

Todas las expresiones de la metodología JO que sean etiquetadas como “*cal*” son atribuidas a contribuciones por dipolo eléctrico a las transiciones  $4f - 4f$ . El ajuste JO se realiza entre parámetros espectroscópicos que contienen exclusivamente contribuciones por dipolo eléctrico ya que la Teoría JO asume que todas las transiciones son radiativas. Es decir, el ajuste JO se realiza solamente entre la contribución dipolar eléctrica de las intensidades experimentales,  $S_{exp}$  (3), y las calculadas,  $S_{cal}$  (6), vía los  $\langle \|U_t\| \rangle^2$ , o entre la contribución dipolar eléctrica a las fuerzas del oscilador experimentales,  $f_{exp}$  (7) y las fuerzas del oscilador por dipolo eléctrico,  $f_{cal}$  (8), vía los  $\langle \|U_t\| \rangle^2$ . Por tanto, la contribución dipolar magnética que pudiera estar involucrada en una transición  $J \rightarrow J'$ , debe ser sustraída de la fuerza del oscilador experimental  $f_{exp}$  (7) y de la intensidad experimental  $S_{exp}$  (3) puesto que ambos parámetros espectroscópicos la contienen implícitamente. Su identificación está en función de las reglas de selección indicadas en la expresión (9) y son calculadas con las relaciones para  $S_{dm}$  (10),  $f_{dm}$  (11) y  $\chi_{dm}$  (12) y (13).

El parámetro que verifica la calidad del ajuste JO se determina con la raíz cuadrática media (*rms*: root mean square, por sus siglas en inglés):

$$rms = \sqrt[2]{\frac{\sum(\text{desviaciones}^2)}{\text{No. de niveles} - \text{No. de parámetros}}} \dots \dots (14)$$

Es aceptado también, que sólo se considere el número total de niveles observados en el espectro de absorción despreciando el número de parámetros JO que son tres:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ .

### 2.3.2 Parámetros espectroscópicos de emisión

Con los parámetros de intensidad  $JO$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , también se determinan los principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones  $TR^{3+}$ .

La probabilidad de transición radiativa por dipolo eléctrico  $A_{de}$  ( $s^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$ , se calcula con la expresión [11]:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3(2J+1)} (\chi_{de} \cdot S_{de}) \dots \dots (15)$$

En tanto que la probabilidad de transición radiativa por dipolo magnético  $A_{dm}$  ( $s^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$  se obtiene con la expresión [11]:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi n^2 e^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{dm} \dots \dots (16)$$

con  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica en el vacío ( $8.85 \times 10^{-21} \text{ C}^2/\text{dinas} \cdot \text{cm}^2$ ).

Por tanto, la probabilidad de transición radiativa total  $A$  ( $s^{-1}$ ) de una transición específica  $J \rightarrow J'$ , es la suma de ambas probabilidades  $A_{de}$  (15) y  $A_{dm}$  (16) [12]:

$$A(J \rightarrow J') = A_{de} + A_{dm} \dots \dots (17)$$

El coeficiente de distribución de fluorescencia  $\beta_{rad}$  estima el porcentaje de decaimientos desde un estado inicial  $J$  hacia todos los posibles estados finales  $J'$  y se obtiene como el cociente de la probabilidad total de transición radiativa específica  $A(J \rightarrow J')$  (17) entre el total de probabilidades de emisión radiativa  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  desde el mismo nivel  $J$  [11]:

$$\beta_{rad} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \dots (18)$$

La vida media estimada por JO o vida media radiativa  $\tau_{rad}$  (s) del nivel emisor  $J$ , es el tiempo que le toma a un electrón en un estado excitado del ión antes de decaer por lo que es el recíproco del total de las probabilidades de emisión radiativa  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  desde el nivel  $J$  [12]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \dots (19)$$

Se reitera que la vida media radiativa  $\tau_{rad}$  (19) asume que todas las transiciones entre estados electrónicos (niveles Stark) del ión son radiativas, por lo que se asume también que no se considera disipación de energía de bombeo. En realidad, siempre están presentes factores que favorecen la disipación de la energía de bombeo. Los principales efectos no radiativos son: desexcitación multifonónica, concentración de saturación de iones o concentración de “blanqueo” por transferencia de energía entre iones ópticamente activos, y acoplamiento vibracional entre iones hidróxilos  $\text{OH}^-$  y iones de  $\text{TR}^{3+}$ . Descartando una alta concentración de iones de  $\text{TR}^{3+}$  que conduzca al “blanqueo” de la fluorescencia y el acoplamiento con el grupo de hidróxilos, la aniquilación de la fluorescencia mayoritariamente es debida a transiciones entre estados vibracionales ubicados en el gap definido por los niveles  $J$  y  $J'$  cuando éstos se encuentran muy próximos. En consecuencia, en una transición no radiativa se producen cuantos de energía vibracional o fonones. En ese caso, se dice que los niveles  $J$  y  $J'$  se encuentran en equilibrio térmico. Si en el espectro de energía del ión de  $\text{TR}^{3+}$  se encuentran varios niveles electrónicos consecutivos con gaps muy pequeños, se promueve una cascada de decaimientos fonónicos mejor conocida como relajamiento multifonónico. Si es posible que la transición no radiativa ocurra de manera inversa desde el nivel  $J'$  hacia el nivel  $J$ , se tiene el fenómeno del enfriamiento óptico mediante la absorción de energía vibracional (aniquilación de fonones) [17].

Dado que la vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) contiene información sobre la ocurrencia de decaimientos radiativos y no radiativos hacia niveles excitados inferiores, la eficiencia cuántica  $\eta$  del nivel emisor  $J$ , se calcula como el cociente de su vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) entre su vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ) [12]:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \dots \dots (20)$$

## Referencias

- [1] H. Berthe, *Phys Rev*, vol. 12, 1937.
- [2] J. Van Vleck, «The puzzle of rare-earth spectra in solids», *Chem. Phys.*, pp. 67-80, 1937.
- [3] D. F. Shriver, P. W. Atkins y H. Cooper, «Regla de Selección de Laporte», de *Química Inorganica II. Vol.2*, México, Reverté, 2004, pp. 640 - 641.
- [4] H. Bethe, «Termaufspaltung in Kristallen», *Ann. Phys., Lpz.* 3 133; Penney, 1929.
- [5] G. William and R. Schlapp, «The Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd», *Phys. Rev.* 41 194, 1932.
- [6] Frank, Amelia «The Effect of Crystalline Fields on the Magnetic Susceptibilities of Sm<sup>+++</sup> and Eu<sup>+++</sup>, and the Heat Capacity of Sm<sup>+++</sup>», *Phys. Rev.* 48 765, 1935.
- [7] B. R. Judd, «Optical absorption intensities of rare-earths ions», *Physical review*, vol. 127, nº 3, pp. 750 - 761, 1962.
- [8] G. S. Ofelt, «Intensities of Crystal Spectra of RareEarth Ions», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, nº 3, pp. 511-520, 1962.
- [9] R. D. Peacock, «The intensities of lanthanide f-f transitions», *Springer*, pp. 83-122, 1974.
- [10] R. Eisberg y R. Resnick, *Física Cuántica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas.*, Limusa Wiley, 1976, pp. 374 - 378.
- [11] D. Sardar, «Spectroscopic Properties of Nd<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub>», *Phys. Stat. Sol.*, p. 555, 1993.
- [12] J. Amin, B. Dussardier, T. Schweizer y M. Hempstead, «Spectroscopic analysis of Er<sup>3+</sup> transitions in lithium niobate», *Elsevier Journal of luminescence*, vol. 69, pp. 17 - 26, 1996.
- [13] C. K. Jayasankar y E. Rukmini, «Spectroscopic investigations of Dy<sup>3+</sup> ions in borosulphate glasses», *Physica B*, vol. 240, pp. 273 - 288, 1997.
- [14] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3ed, Wiley, pp. 36, 1999.

- [15] W. T. Carnall, P. R. Fields y B. G. Wybourne, «Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ », *Chem. Phys.*, vol. 42, nº 11, p p. 3797 - 3806, 1965.
- [16] S. Tanabe, «Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass», *Journal of non-crystalline solids*, vol. 259, pp. 1 - 9, 1999.
- [17] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Barcelona, España, Reverté, 1995.

## CAPITULO 3. SÓLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS.

### 3.1 Introducción.

El descubrimiento y el diseño de nuevos materiales en el área multidisciplinaria de la ciencia de materiales, contribuye al desarrollo tecnológico de nuestros días. En el presente capítulo se hace énfasis en la comprensión de cómo la composición y el procesamiento de un material influye en su estructura y, por tanto, en las propiedades y el rendimiento del material. Es decir, las propiedades de los materiales están condicionadas a la naturaleza química de sus componentes. En la tecnología fotónica los iones de  $TR^{3+}$  se destacan por sus propiedades radiativas las cuales dependen de las propiedades estructurales del material sólido en el que se encuentran inmersos, la fluorescencia de los iones de  $TR^{3+}$  se reduce por los procesos no radiativos generados en las matrices sólidas y en particular en las matrices de naturaleza amorfa debido al gran número de sitios de iones de  $TR^{3+}$  no equivalentes<sup>8</sup> presentes, la coexistencia de múltiples sitios diferentes es la propiedad responsable de ampliar el ancho de banda de las emisiones de los iones de  $TR^{3+}$  que favorecen la amplificación óptica paramétrica y la acción láser de alta energía. En consecuencia, es necesario conocer las características estructurales que distinguen a los medios sólidos cristalinos de los amorfos, así como las diferentes formas en que se agrupan y distribuyen en el material los átomos y moléculas. El capítulo finaliza con una breve descripción de las propiedades físicas y químicas de la matriz borotelurita anfitriona del ión  $Dy^{3+}$ , tema central del presente trabajo, derivadas de su particular estructura molecular.

### 3.2 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos

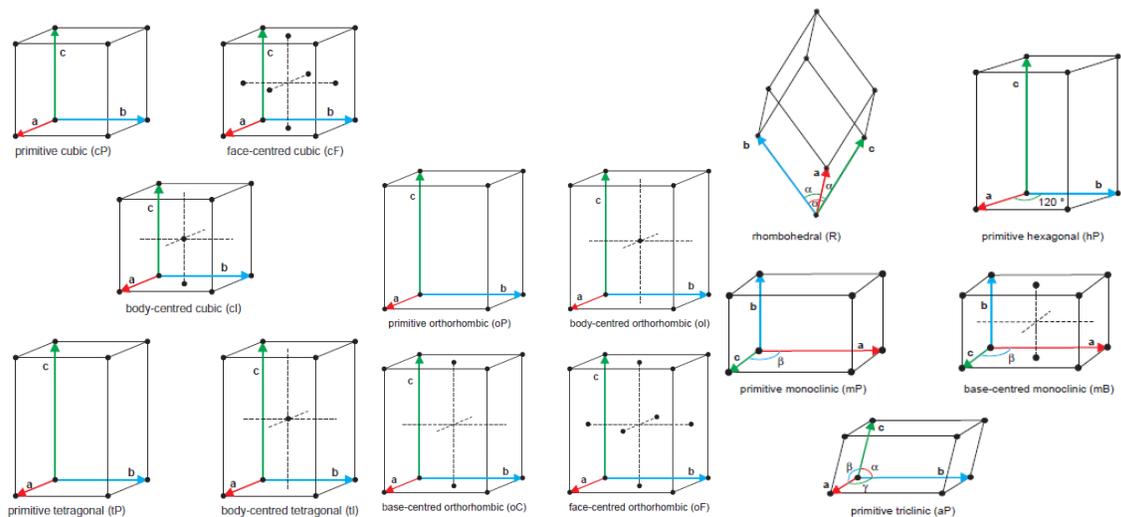
---

<sup>8</sup> Los sitios no equivalentes son sitios con diferente estructura o disposición molecular.

Las propiedades macroscópicas de un material dependen de la forma en que se distribuyen en el espacio sus átomos o moléculas. En los sólidos, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad de movimiento. Los materiales sólidos se clasifican en general en sólidos cristalinos y sólidos amorfos según su tipo de enlace, configuración y distribución molecular.

Los sólidos son más estables cuando se encuentran en su forma cristalina, la cual se caracteriza porque sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas y ordenadas de carácter repetitivo formando estructuras tridimensionales periódicas, esto puede analizarse considerando lo que sucede en una sola unidad del cristal denominada celda unitaria. Si la unidad estructural es de volumen mínimo, se denomina celda unitaria primitiva y puede ser plana o tridimensional, las celdas unitarias tridimensionales promueven la red cristalina. Cada agrupamiento molecular es una unidad estructural tridimensional descrito por los vectores base  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  [1] denominados parámetros de red. Existen siete tipos de celdas unitarias para especificar todas las redes tridimensionales: triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, cubica, trigonal y hexagonal.

En la **Figura 1** se muestran las 14 formas de acomodar las celdas unitarias que conforman las redes cristalinas, conocidas como las redes de Bravais [2] las cuales atienden a las posibles simetrías de la configuración molecular respecto a puntos, aristas o planos. Un cristal puede estar formado por más de un tipo de celda unitaria, sin embargo, existe una celda unitaria dominante que asegura un arreglo reticular ordenado. Al dopar los sólidos, ya sea cristalinos o amorfos, con iones de  $TR^{3+}$ , las moléculas que contienen al ión ópticamente activo se denominan sitios y se encuentran asociados a una estructura de celda unitaria correspondiente a algunas de las redes de Bravais. El resto de las moléculas que componen al material se denomina matriz anfitriona. Debido a la adición de una baja concentración de los iones de  $TR^{3+}$  en los sólidos, se genera un escaso número de sitios.



**Figura 1.** Redes de Bravais donde P es una celda unitaria primitiva, I celda unitaria centrada en el cuerpo, F celda unitaria centrada en las caras [3].

Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de Van der Waals, puentes de hidrógeno o una combinación de todas ellas. La técnica de difracción de rayos X (RXD: X-ray diffraction, por sus siglas en inglés) es el método más eficiente para determinar las distancias y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido, así como las posiciones de los núcleos y los parámetros geométricos de la molécula [4].

En un sólido dopado con iones de  $TR^{3+}$ , la alta simetría de los sitios promueve la no degeneración de su estado basal. En los sitios de  $TR^{3+}$  es necesaria la pérdida total del centro de simetría para romper la degeneración y así desdoblar los niveles electrónicos de la capa  $4f$  cuyas transiciones intraconfiguracionales impulsadas por dipolo eléctrico son responsables de los fenómenos de luminiscencia. El campo eléctrico del sitio que genera la pérdida de centrosimetría, es diferente al del resto de las moléculas circundantes debido a una deformación estructural que lo aleja de la simetría de la celda unitaria específica de Bravais que define la estructura molecular de la matriz anfitriona. La deformación que es aún más pronunciada por las vibraciones de la red, permitiendo que, al interactuar con radiación externa, se produzca una mezcla de estados de paridad opuesta que habilita las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , situación que es preciso considerar en los sólidos amorfos.

### 3.3 Estructura y propiedades de los sólidos amorfos.

Si un sólido se forma con rapidez, sus átomos o moléculas no tienen tiempo de alinearse por sí mismos y pueden quedar fijos en posiciones distintas a las de un cristal ordenado, el sólido así, se conoce como sólido amorfo. Las estructuras amorfas presentan una disposición aleatoria de átomos, las celdas son planas y presentan diferentes configuraciones, por tanto, no comparten vértices aristas o planos adyacentes, en consecuencia, presentan un empaquetamiento irregular de las moléculas. En los sólidos amorfos, los efectos de una perturbación sólo alcanzan unas cuantas distancias moleculares, esto es, los efectos de la perturbación son de corto alcance.

Se conoce que la estructura más estable de una molécula se determina por la cantidad de enlaces permitidos para un átomo o ión de interés con otros iones, átomos o moléculas, esto se conoce como número de coordinación el cual define si el empaquetamiento molecular presenta una estructura espacial o plana y la reproducción periódica o no periódica de las celdas. Las moléculas que crean al sólido amorfo se forman con un escaso número de enlaces, por ello, los ángulos formados de enlace presentan pequeñas variaciones que se acumulan a grandes distancias de la estructura sólida comprometiendo preferencialmente, una configuración molecular plana. En los sólidos amorfos la configuración más probable del entorno químico es entonces, de celdas bidimensionales de las que se conocen cinco tipos [2]. Como se puede inferir, la configuración plana induce un escaso grado de “empaquetamiento” molecular haciendo que los materiales amorfos sean menos rígidos que los cristales, además de que la presencia de múltiples sitios no equivalentes con severa pérdida centrosimétrica, logra intensificar las propiedades ópticas no lineales de los iones de  $TR^{3+}$  en este tipo de matrices amorfas como vidrios, cerámicas y polímeros.

Cuando un mismo tipo de sitio predomina en el material, las bandas luminiscentes de los iones de  $TR^{3+}$  se presentan angostas, esto define una matriz anfitriona cristalina. Por el contrario, en las matrices amorfas el material presenta sitios diferentes y las bandas luminiscentes de los iones de  $TR^{3+}$  despliegan anchos de banda más extensos ya que cada

sitio absorbe y emite a longitudes de onda muy próximas a la longitud de onda de la transición  $4f-4f$ . En los sólidos amorfos dopados con iones de  $TR^{3+}$  coexisten múltiples sitios no equivalentes, por tanto, la eficiencia de absorción de radiación de bombeo es más eficiente, aunque es importante decir que, debido a la naturaleza desordenada del material se induce una alta generación de fonones que empobrecen la eficiencia cuántica de los iones de  $TR^{3+}$  [5].

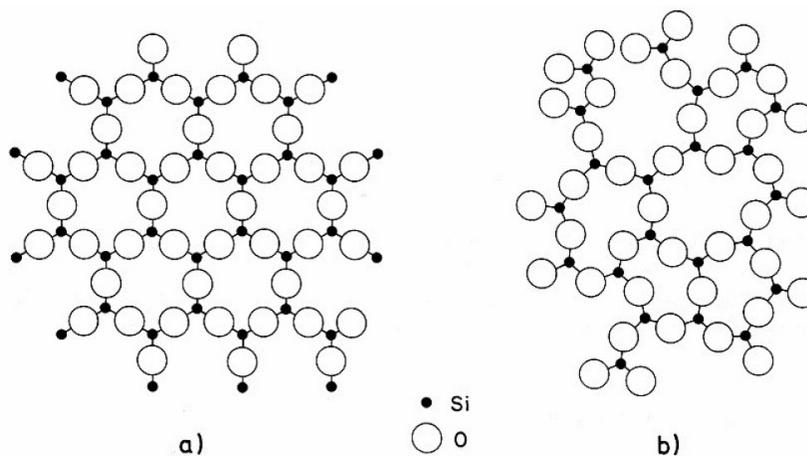
En particular, los vidrios son sólidos amorfos que se obtienen mediante el sobrefriamiento de masas fundidas a altas temperaturas. Por tanto, para el procesamiento de un vidrio, la velocidad en la que se produce el sobrefriamiento debe ser tal que pueda evitar la cristalización. Específicamente, la velocidad de sobrefriamiento requerida de las masas a partir de temperaturas de fundido, debe ser notablemente bajo para que las velocidades máximas de cristalización en estos materiales, sean también muy bajas y se pueda producir la vitrificación [6].

La formación de vidrio requiere forzosamente de la participación de iones formadores de vidrio como el  $SiO_2$ ,  $GeO$  o  $B_2O_3$  a partir de composiciones químicas simples, moléculas orgánicas complejas, mezcla de sales y aleaciones, de naturaleza molecular covalente, iónica, metálica, o por promoción de puentes de hidrógeno.

### **3.4 Leyes de Zachariasen.**

El modelo de Retículo al azar es la esencia de una teoría que describe la estructura vítrea la cual fue propuesta por W.H. Zachariasen [7]. Al comparar las propiedades mecánicas de los vidrios con las de los sólidos cristalinos de la misma composición, Zachariasen observó que la rigidez mecánica es similar y que la diferencia de contenido energético varía muy poco, por lo que concluyó que, tanto los vidrios como los sólidos cristalinos están formados por las mismas unidades estructurales y que las fuerzas de enlace que unen sus elementos químicos deben presentar intensidades semejantes. Sin embargo, basado en la aparición de bandas difusas en los diagramas de difracción de rayos X (RX) de los vidrios, Zachariasen excluyó la idea de un orden geométrico en los vidrios lo que

propició la idea de una red distorsionada en la que las moléculas exhiben ausencia de simetría y se disponen espacialmente sin periodicidad como en los cristales, aunque manteniendo una distribución estadísticamente uniforme, impuesta por las condiciones de estabilidad de los enlaces interatómicos. En el caso del silicio ( $\text{SiO}_2$ ) cuando se trata de variedades cristalinas, los tetraedros se encuentran dispuestos regularmente manteniendo un orden a lo largo de las tres dimensiones del espacio. Sin embargo, en el silicio vítreo las moléculas se distribuyen de manera desordenada, al azar, ver **Figura 2**, en consecuencia, la diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un vidrio no radica en el entorno de coordinación de los iones, sino en que los poliedros de coordinación en un vidrio varían su orientación espacial lo que promueve su carácter isotrópico como una consecuencia natural de la ausencia de simetría en la red. Es esta naturaleza isotrópica<sup>9</sup> de los materiales amorfos como el vidrio, la responsable de favorecer la producción de fluorescencia de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ . No obstante, algunos cristales pertenecientes a la simetría cúbica, también son isotrópicos ante interacción con radiación incidente.



**Figura 2.** Estructura de  $\text{SiO}_2$  según Zachariasen. a) Red con una orientación periódica, que corresponde al silicio en fase cristalina. b) Red al azar del silicio en fase vítrea [8].

Zachariasen estableció reglas para los óxidos formadores de vidrio a partir del trabajo realizado por V.M. Goldschmidt [9] sobre la capacidad de formar vidrio basándose en el valor de la razón  $R_a/R_o$  (radio del anión,  $R_a$ ; radio del catión,  $R_o$ ) para óxidos de fórmula general  $A_mO_n$ . Sus resultados lo llevaron a la conclusión de que la configuración tetraédrica

<sup>9</sup> Se sabe que un medio es ópticamente activo cuando el índice de refracción ( $n$ ) se mantiene constante para cualquier dirección de transmisión de la radiación de bombeo.

es necesaria para la formación de vidrio, sin embargo, la configuración de enlaces es más complicada ya que el compuesto puede formar redes tridimensionales extendidas con ausencia de periodicidad, pero con energía comparable al de la red cristalina. En las formas cristalinas de los óxidos se encuentran invariablemente, que los átomos de oxígeno forman poliedros de diferente coordinación alrededor de los átomos A, como si pudiéramos tratar los átomos de oxígeno como aniones y los átomos A como cationes, de esta manera se describe de manera conveniente todo cristal o vidrio como una red de tales poliedros de oxígeno. A continuación, se enuncian las leyes de Zachariasen: (1) El número de coordinación de aniones de oxígeno que rodea el catión A debe ser pequeño. (2) No más de dos cationes A están unidos a un anión de oxígeno. (3) Los poliedros de oxígenos sólo pueden compartir vértices, no caras ni aristas. (4) Al menos tres vértices de cada poliedro se comparten con otros poliedros. Los iones que cumplan las leyes de Zachariasen se consideran iones formadores de vidrio, entre los cuales destacan el silicio (Si), germanio (Ge), boro (B) y telurio (Te). Existen iones (no formadores) que se sitúan en los huecos de la red vítrea que constituyen los iones formadores, sin ser parte de ella pero que modifican las propiedades físicas y químicas del vidrio por lo que se denominan iones modificadores estructurales de red.

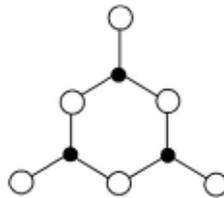
De la naturaleza amorfa de los vidrios, se infiere que un vidrio no requiere de composiciones estrictamente estequiométricas para su formación, por lo que es posible proponer una gran diversidad de composiciones simplemente variando las concentraciones de sus componentes fundamentales y/o la inclusión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

### **3.5 Propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas.**

### 3.5.1 Vidrios boratos.

Los vidrios de boratos basados en dióxido de boro ( $B_2O_3$ ), han sido ampliamente estudiados. Sus aplicaciones tecnológicas se han combinado principalmente con  $SiO_2$ . Se ha reportado que el  $B_2O_3$  tiene mayor tendencia a la formación de vidrio porque una vez fundido no cristaliza por sí mismo. Incluso, cuando la solución borato se enfría a una velocidad muy lenta, las moléculas de  $B_2O_3$  sólo pueden cristalizar a alta presión [6].

Los estudios iniciales realizados por J. Biscoe y B. E. Warren [10] de los vidrios boratos, reportaron que la red vítrea está formada por unidades triangulares planas de  $BO_3$  desordenadas. Más tarde J. Krogh-Moe [11] estableció que la mayor parte de los átomos de boro estaban formando grupos boroxol, en los que cada ión de boro estaba unido a tres oxígenos, ver **Figura 3**. Los grupos boroxol se unen entre sí por coordinaciones triangulares  $BO_3$  distribuidas al azar.



**Figura 3.** Representación del grupo boroxol ( $\bullet = B$ ) ( $\circ = O$ ) [12].

Se considera que el anillo de boroxol, que consta de tres unidades  $BO_3$  en disposición hexagonal de seis enlaces B-O, es un componente principal de la estructura de vidrio. Con base en estudios cinéticos por difracción de rayos X (DRX), se encontró que la energía de estabilización posible de la unidad de boroxol es de 11.8 kcal. Por lo tanto, se considera que la estructura de vidrio está compuesta de proporciones significativas de unidades de boroxol que están conectadas a través de unidades  $BO_3$  simples.

La adición de óxidos alcalinos a un vidrio de boro origina un creciente fortalecimiento de la red hasta alcanzar un nivel máximo para una concentración determinada, por encima de la cual la red vítrea comienza a debilitarse. Este hecho se conoce como anomalía bórica. Esta anomalía se explica en base a un cambio en la coordinación triangular a una coordinación tetraédrica más rígida, como consecuencia del exceso de oxígeno introducido en la red a

través del óxido alcalino. En resumen, la unidad fundamental del boro cambia del estado  $\text{BO}_3$  al estado  $\text{BO}_4$  cuando se introduce una mayor concentración de un óxido alcalino en la mezcla.

Los vidrios boratos dopados con  $\text{TR}^{3+}$  han sido de gran interés debido a que presentan alta solubilidad de los iones de  $\text{TR}^{3+}$ , alta transparencia, estabilidad térmica y baja temperatura de fusión [13].

### 3.5.2. Vidrios Teluritas.

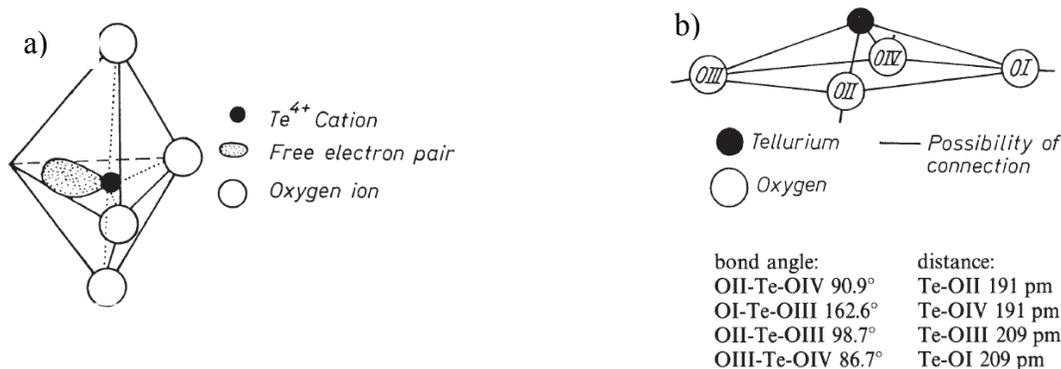
Existen óxidos formadores de vidrio, óxidos modificadores los cuales rompen la estructura de la red, y óxidos intermedios o condicionadores de formación vítrea los cuales forman vidrio sólo cuando se incorporan en la estructura de red junto con los óxidos modificadores estructurales. El dióxido de telurio ( $\text{TeO}_2$ ) se considera un formador de vidrio intermedio [14] ya que la unidad estructural de telurio tiende a cristalizar, no obstante, debido a que el  $\text{TeO}_2$  es el óxido más estable del telurio, cuando éste es mezclado con metales de transición o con formadores vítreos como el dióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), se logra la vitrificación. Actualmente, los vidrios basados en dióxido de telurio ( $\text{TeO}_2$ ), que es el óxido más estable del telurio, continúan capturando un especial interés en investigación debido a sus interesantes propiedades estructurales inducidas por la participación de modificadores estructurales como el óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

El ión  $\text{Te}^{4+}$  presenta un número de coordinación de 4 en rombos en fase cristalina  $\beta$ -  $\text{TeO}_2$  y números de coordinación 3, 3+1 y 4 en minerales teluritas. Se conocen dos casos para la coordinación del oxígeno alrededor del catión  $\text{Te}^{4+}$  en formas cristalinas  $\text{TeO}_2$ :

- a) Rómbico o  $\beta$ -  $\text{TeO}_2$ . Coordinación de 3 en forma de pirámide trigonal. La distancia Te-O es de aproximadamente 195 pm y el ángulo de enlace Te-O-Te es de aproximadamente  $95^\circ$ . El par de electrones libres se encuentra en el espacio del tetraedro no ocupado por el oxígeno [15]

b) Tetragonal o  $\alpha$  -  $\text{TeO}_2$  (paratelurita). Coordinación de 4 en forma de bipirámide trigonal, ver **Figura 4 a**, donde la esquina del poliedro desocupada por el oxígeno es completada por un par de electrones libres de telurio. La distancia promedio de Te-O-Te es de aproximadamente 200 pm. Las desviaciones de la “pirámide ideal” surgen principalmente de las desviaciones del ángulo de enlace Te-O-Te de hasta  $30^\circ$  desde  $80^\circ$ , y hasta  $20^\circ$  en el plano ecuatorial a partir del ángulo ideal de  $120^\circ$  [15].

La estructura de los vidrios de telurio se deriva de la estructura de paratelurita en la que los poliedros  $[\text{TeO}_4]$  están conectados exclusivamente en las esquinas ver **Figura 4 b**). En teoría, esto permite la formación de una red tridimensional en el vidrio, pero no parece tener lugar en el enfriamiento rápido de una masa fundida de  $\text{TeO}_2$  puro. Al enlazar combinaciones de  $\text{TeO}_2$  con óxidos modificadores de la red, la unión de los poliedros  $[\text{TeO}_4]$  a las estructuras de cadenas se hace responsable de la fuerte tendencia a la formación de vidrio de estas masas fundidas [16]. Estas estructuras de cadenas en medio vítreo, son análogas a la formación de unidades formadoras de cadena en medios di/ triteluritas cristalinas.



**Figura 4.** a) Unidad estructural de  $\alpha$  -  $\text{TeO}_2$  cristalino y  $\beta$ -  $\text{TeO}_2$  con iones de telurio en coordinación 4. b) Unidad estructural básica del  $\text{TeO}_2$  en vidrios teluritas, distancias y ángulos de enlace [15].

Los vidrios basados en  $\text{TeO}_2$  poseen propiedades únicas como un alto índice de refracción, baja energía fonónica, transparencia a partir de  $\sim 400\text{nm}$  hasta  $5\mu\text{m}$  ideal para aplicaciones ópticas en el rango espectral UV-Vis-IR [17], baja temperatura de fusión  $\sim 733^\circ\text{C}$  [18], alta constante dieléctrica, buena transmitancia de radiación infrarroja, y alta solubilidad de los

iones de  $TR^{3+}$  sin inducir cristalización. El telurio tiene muchas aplicaciones potenciales en el área de optoelectrónica como la tecnología láser y la fibra óptica [19].

### 3.5.3 Sistema $B_2O_3$ - $TeO_2$ .

La composición de la matriz basada en boro (B) y telurio (Te) es ampliamente propuesta por ser una de las matrices más prometedoras para la producción de láseres de alto rendimiento, así como la fabricación de dispositivos optoelectrónicos más eficientes. La estructura mixta de la composición vítrea  $B_2O_3$ - $TeO_2$  varía dependiendo de la concentración de alguno de los reactivos. La matriz vítrea borotelurita consta de unidades  $BO_4$  (tetraédrica),  $BO_3$  (trigonal), unidades  $TeO_4$  (trigonal bipiramidal) y  $TeO_3$  (piramidal) inducidas por la adición de unidades  $B_2O_3$  a la red telurita  $TeO_2$  [20].

Los vidrios boroteluritas exhiben propiedades muy atractivas para la generación de luz láser de los iones de  $TR^{3+}$  como buena estabilidad vítrea, alta durabilidad química y mecánica, bajo punto de mezclado, alta homogeneidad, alto índice de refracción ( $\sim 2.0$ ), buena solubilidad, amplia región de transparencia [21] naturaleza no higroscópica [20], y bajas pérdidas no radiativas [22]. En particular, se ha reportado que la adición del óxido alcalino aluminato  $Al_2O_3$  en medios vítreos, retiene moléculas de agua e hidróxilos libres [23] propiciando, en consecuencia, una intensificación de las propiedades radiativas de los iones de  $TR^{3+}$  al disminuir aún más, las pérdidas de radiación de bombeo por alta generación de fonones.

Entre las principales aplicaciones ópticas de los vidrios boroteluritas dopados con iones de  $TR^{3+}$  se encuentran: láseres de alto rendimiento, amplificadores ópticos de banda ancha para la generación de pulsos ultracortos, fibra para transmisión óptica de información, sistemas de detección y diversos dispositivos optoelectrónicos útiles en tecnologías de redes, cómputo, iluminación [24] e imagenología.

Entre las atractivas propiedades radiativas que presentan los iones de  $\text{TR}^{3+}$  inmersos en materiales vítreos se encuentran sus muy extensos anchos de banda que despliegan las líneas de absorción y de emisión. Un ancho de banda extenso asociado con la presencia de múltiples sitios no equivalentes, se traduce en altas energías en el espacio de frecuencias. Es precisamente, esta naturaleza amorfa de la matriz huésped la que permite intensificar las propiedades radiativas no lineales de los  $\text{TR}^{3+}$  para poder actuar como preamplificadores para producción de luz láser intensa (preamplificadores ópticos) [25] útil en la generación de pulsos ultracortos ( $10^{-15}$  y  $10^{-18}$  s) [26] que apoyan la generación de armónicos de elevado orden [27], espectroscopía láser de tiempos resueltos [28], generación de plasma [29], ablación láser [30], conducción de fusión [31], sistemas ópticos de autoenfriamiento útiles en desactivación de residuos nucleares [32], producción de luz láser por emisión de Rayos X de alta potencia útil para detección de paquetes de onda de electrones ligados al núcleo en tiempos menores ( $\sim 10^{-18}$  s) al tiempo orbital, seguimiento de trayectoria de un electrón libre para esclarecer los nexos entre la electrodinámica cuántica y la mecánica cuántica relativista (potencia láser  $\sim 1.018 \text{ kW/cm}^2$ ), entre otros.

Debido a la escasa investigación y demandante utilidad en tecnología fotónica de alto rendimiento, el presente trabajo propone el análisis de las capacidades radiativas de los iones ópticamente activos de  $\text{Dy}^{3+}$  inmersos en una matriz vítrea de composición boro – telurio – sodio - aluminio (BTNA) para actividad láser de banda ancha en el amarillo a  $\sim 573 \text{ nm}$ .

## Referencias

- [1] J. P. McKelvey, Física del Estado Sólido y Semiconductores, México: LIMUSA, 1991.
- [2] C. Kittel, Introducción a la física del estado sólido., 2da ed. ed., Barcelona: Reverté, 1993.
- [3] R. J. D. Tilley, Understanding Solids: The science of materials, WILEY, 2013.
- [4] R. Chang, Química, México: McGRAW-HILL, 2010.
- [5] Z. H. Stachurski, Fundamentals of Amorphous Solids: Structure and Properties., Germany: Higher Education Press Wiley-vch, 2015.
- [6] K. J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, ELSEVIER, 2002.
- [7] W. Zachariasen, «The atomic arrangement in glass.,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, pp. 3841 - 3851, 1932.
- [8] J. M. Fernández Navarro, El vidrio, España: Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio., 2003.
- [9] V. M. Goldschmidt, «Geochemische Verteilungsgesetze der Element VIII.,» *Vid. Akad. Skr. Oslo.*, vol. 137, nº 8, 1926.
- [10] J. Biscoe y B. E. Warren, «X- ray diffraction study of soda-boric oxide glass.,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 21, nº 8, pp. 187 - 293, 1938.
- [11] J. Krogh-Moe, «The structure of vitreous and liquid boron oxide.,» *J. of Non-crystalline Solids.*, pp. 269 - 284, 1969.
- [12] A. K. Varshneya y J. C. Mauro, Fundamentals of Inorganic Glasses., Amsterdam, Netherlands.: Elsevier, 2019.

- [13] X. M. Zang, D. S. Li, E. Y. B. Pun y H. Lin, «Dy<sup>3+</sup> doped borate glasses for laser illumination,» *Optical Materials Express*, vol. 7, n° 6, 2017.
- [14] D. R. Askeland y P. P. Phule, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México: Thompson, 2004.
- [15] W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, 1994.
- [16] Y. Himei, A. Osaka, N. Tukuro y M. Yoshinari, «Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, n° 177, pp. 164-169, 1994.
- [17] J. S. Wang, E. M. Vogel y E. Snitzer, «Tellurite glass: a new candidate for fiber devices,» *Optical Materials*, vol. 3, pp. 187-203, 1994.
- [18] A. El-Mallawany Raouf, *Tellurite glasses Handbook Physical Properties and Data*, U. S. A.: CRC Press, 2002.
- [19] P. S. Prasad y P. V. Rao, «Structural and Luminescence Properties of Tellurite Glasses for Laser Applications,» de *Tellurite Glass Smart Materials*, R. El-Mallawany, 2018.
- [20] A. Kaur, A. Khana, F. González, C. Pesquera y B. Chenc, «Structural, optical, dielectric and thermal properties of molybdenum tellurite and borotellurite glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 444, pp. 1-10, 2016.
- [21] A. Umar, S. A. Umar, M. K. Halimah, K. T. Chan y A. A. Latif, «Polarizability, optical basicity and electric susceptibility of Er<sup>3+</sup> doped silicate borotellurite glasses,» *Journal of Non-Crystalline*, vol. 471, pp. 101-109, 2017.
- [22] G. V. Vázquez, G. Muñoz, H. I. Camarillo, C. Falcony, U. Caldiño y A. Lira, «Spectroscopic analysis of a novel Nd<sup>3+</sup> activated borium borate glass for broadband laser amplification,» *Optical Materials*, vol. 46, pp. 97-103, 2015.
- [23] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, Obriot J., S. J. L. Ribeiro, Y. Messadeg, A. Chiasera y M. Ferrari, «Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 2348, pp. 44-50, 2004.
- [24] S. Kaur, O. P. Pandey, C. Jayasankar y N. Chopra, «Spectroscopic, thermal and structural investigations of Dy<sup>3+</sup> activated zinc borotellurite glasses and non-glass-ceramics for white light generation», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 521, n° 119472, 2019.
- [25] G. Chériaux y J.-P. Chambaret, «Ultra-short high-intensity laser pulse generation and amplification,» *Meas. Sci. Technol.*, vol. 291, n° 129801, 2008.
- [26] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberg, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P.

- B. Corkum y F. Krausz, «X-ray pulses approaching the attosecond frontier.», *Science*, vol. 291, n° 1923, 2001.
- [27] A. F. Kemper, B. Moritz, J. K. Freericks y T. P. Devereaux, «Theoretical description of high-order harmonic generation in solids.», *New J. Phys.*, vol. 15, n° 023003, p. 15, 2013.
- [28] D. Chemla y J. Shah, «Many-body and correlation effects in semiconductors.», *Nature*, vol. 411, n° 549, 2001.
- [29] M. Straw y S. Randolph, «Direct spatiotemporal analysis of femtosecond laser-induced plasma-mediated chemical reactions.», *Laser Phys. Lett.*, vol. 11, n° 013051, 2014.
- [30] S. Haessler, V. Strelkov, L. B. Elouga-Bom, M. Khokhlova, O. Gobert, J. -F. Hergott, F. Lepetit, M. Perdrix, T. Ozaki y P. Salières, «Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation.», *New J. Phys.*, vol. 15, n° 013051, 2013.
- [31] D. E. Hinkel, «Scientific and technological advancements in inertial fusion energy», *Nucl. Fusion.*, vol. 53, n° 104027, 2013.
- [32] S. R. Bowman, S. P. O'Connor, S. Biswal, N. J. Condon y A. Rosenberg, «Minimizing heat generation in solid-state lasers.», *IEEE J. Quant. Elec.*, vol. 46, n° 1076, 2010.

## CAPITULO 4. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E INSTRUMENTACIÓN.

### 4.1 Introducción

La espectroscopía es un conjunto de técnicas útiles en la obtención de información sobre las propiedades de la materia mediante interacción con radiación electromagnética. En particular, la espectroscopía óptica o luminiscente usa métodos analíticos basados en la interacción de la luz con la materia para la determinación de propiedades radiativas de los materiales [1]. La espectroscopía óptica se emplea en múltiples áreas del conocimiento humano ya que cada sustancia se distingue de manera inequívoca de todas las demás a partir de sus muy específicas propiedades espectrales. Las propiedades físicas y químicas de los materiales luminiscentes dependen fundamentalmente de su composición y estructura electrónica, tales propiedades pueden ser determinadas analizando los espectros generados por equipos como el espectrofotómetro de doble haz, espectrofluorímetro y el dispositivo experimental para espectroscopía láser (luz láser más dispositivos periféricos). Para el análisis del comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$  se requiere de tres técnicas básicas: espectroscopía de absorción, espectroscopía de excitación y espectroscopía de emisión dentro de la región UV-Vis-CIR.

Un material luminiscente es aquel que es capaz de absorber y producir luz mediante una perturbación de diversa naturaleza (quimioluminiscencia, por reacción química; triboluminiscencia, por fricción; incandescencia, por calor; por fisión nuclear; electricidad, por movimiento de electrones; piezoelectricidad, por presión; fotoluminiscencia, por interacción con radiación electromagnética, etc.) [2]. Independientemente de la fuente que produce la luminiscencia, ésta se presenta como resultado de una transición electrónica desde el estado basal del material hacia diversos estados electrónicos superiores, por tal motivo, este tipo de transiciones se denominan transiciones radiativas. En especial, la capacidad que tienen algunos materiales para producir luz por fotoluminiscencia, es debido a que contienen iones ópticamente activos en su red mejor conocidos como materiales luminiscentes. Cuando se perturban a los materiales luminiscentes, emiten una radiación electromagnética que abarca un rango espectral desde el próximo ultravioleta (PUV) hasta

el cercano infrarrojo (CIR) dominando principalmente, la región visible (Vis) como respuesta. Después de un tiempo corto o grande, o cuando la fuente excitadora cesa, los electrones excitados decaen hacia estados de menor energía o hacia el estado basal del sistema para recuperar su estabilidad.

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales luminiscentes en la tecnología fotónica actual, son las fuentes que emiten luz coherente [3]. Actualmente, los materiales idóneos para la producción de acción láser<sup>10</sup> están basados en iones de TR<sup>3+</sup> los cuales son inmersos en diversos materiales de amplio bandgap<sup>11</sup>. Los iones de TR<sup>3+</sup> presentan un extenso rango espectral de absorción y fluorescencia abarcando desde el UV hasta el IR ante la interacción con un campo de radiación externo [4].

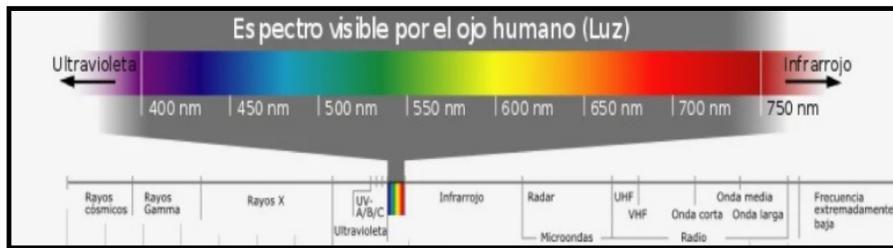
#### 4.2 Interacción luz – medio material

La luz es una radiación electromagnética capaz de ser captada por el ojo humano, ver **Figura 1**. Su rango espectral se extiende desde 700 hasta 390 nm. Como cualquier otro tipo de radiación, la luz es susceptible de ser analizada en forma de ondas o como partículas. Los fenómenos de interacción de un campo de radiación electromagnética con medios materiales se explican a través de la mecánica cuántica. La radiación electromagnética está compuesta por pseudopartículas llamadas fotones carentes de carga y masa que viajan a la velocidad de la luz  $c$  en el vacío y poseen una energía igual a  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante Planck y  $\nu$  la frecuencia de oscilación de los campos eléctricos y magnéticos específicos de cada fotón [5]. Estos campos eléctricos y magnéticos interaccionan con la materia, principalmente el campo eléctrico ya que es el más intenso. La energía de la radiación electromagnética puede ser expresada en varias unidades, las más comunes para la espectroscopía son: longitud de onda (nm), número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), frecuencia (Hz) y energía (J, eV) [6]. La radiación electromagnética correspondiente a la región Vis abarca desde 300nm hasta 800nm.

---

<sup>10</sup> Laser: Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation, por sus siglas en inglés o Luz Amplificada por Emisión Estimulada en español.

<sup>11</sup> Bandgap es la banda prohibida de energía desde el punto de vista de la física cuántica. De aquí en adelante, se usará el término bandgap para denominar las regiones espectrales prohibidas de un sistema electrónico.



**Figura 1.** Espectro de radiación electromagnética destacando la región visible en unidades de la longitud de onda (imagen tomada de la red).

Los átomos y moléculas que forman la materia absorben y emiten radiación electromagnética de determinadas frecuencias indicando así que sus niveles de energía están cuantizados, es decir, sólo los fotones resonantes con las energías accesibles al sistema podrán interactuar. Para poder determinar si un átomo, ión o molécula, absorbe o emite radiación, es imprescindible utilizar las técnicas espectroscópicas que a continuación se describen.

### 4.3 Espectroscopía de absorción

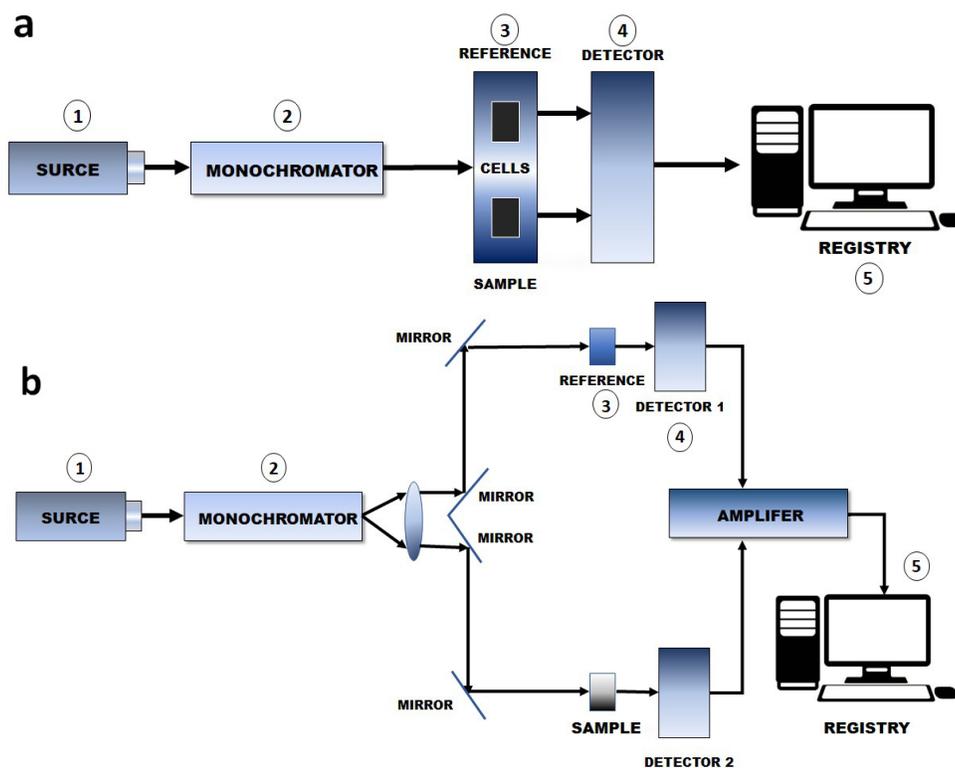
Para la caracterización espectroscópica de materiales dopados con iones de  $TR^{3+}$  es fundamental la espectroscopía de absorción la cual consiste en incidir luz blanca sobre el material a analizar, el haz incidente contiene fotones de diversas longitudes de onda por lo que sólo unos cuantos de ellos excitarán a los iones ópticamente activos que encuentre en su trayectoria. Entre más grande sea la trayectoria óptica se presentará una mayor atenuación del haz de luz de bombeo<sup>12</sup>, es decir, se mide la disminución de la intensidad óptica del haz que viaja a través del material en función de la longitud de onda. El coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  (CAO) para una muestra de espesor  $x$  está dado por la ley de Beer – Lambert [7] verificada para cualquier proceso de absorción independientemente de la región espectral de interés:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \dots \dots (1)$$

<sup>12</sup> En espectroscopía óptica se denomina radiación de bombeo a la radiación incidente en un material ópticamente activo en el entendido que la radiación externa está excitando electrones como si fueran “bombeados” hacia estados excitados del sistema.

donde  $I_0$  es la intensidad de la fuente de bombeo la cual actúa como haz de referencia,  $I$  es la intensidad de la luz transmitida a través del material con una trayectoria óptica igual al espesor  $x$ . Como se puede inferir, el coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  define la absorción de los sitios de  $TR^{3+}$  dependiendo de la concentración de iones, la estructura de los sitios y la distancia de transmisión.

La espectroscopia de absorción se realiza con un equipo llamado espectrofotómetro el cual consta de los siguientes componentes principales: (1) fuente de excitación: lámparas emisoras de luz blanca (dos lámparas para dos diferentes regiones espectrales), (2) monocromador que constituye la sección óptica de selección de longitud de onda, (3) compartimento de la muestra, (4) sistema de detección y (5) sistema de lectura digital con fotomultiplicador<sup>13</sup> que permite desplegar el espectro mediante un software como interfaz, ver **Figura 2**.



**Figura 2.** Estructura interna de un espectrofotómetro de absorción de haz sencillo (a) y de doble haz (b).

<sup>13</sup> El fotomultiplicador convierte señal fotónica en eléctrica y la amplifica.

Para obtener un espectro de absorción óptica se coloca la muestra en la línea de paso del haz de luz de las lámparas excitadoras en el espectrofotómetro y el equipo cuantifica la cantidad de fotones absorbidos por el material, esto es, se cuantifica la densidad de fotones resonantes con los niveles electrónicos del medio activo en unidades de densidad óptica (DO) o absorbancia (A) por unidad de longitud que recorre la luz en la muestra mediante la expresión:

$$DO(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots (2)$$

De acuerdo con la Ley de Beer – Lambert (1), el  $\alpha(\lambda)$  se puede relacionar con la DO del medio y la distancia de camino óptico  $x$  mediante la expresión:

$$\alpha(\lambda) = \frac{(2.303 \cdot DO)}{x} \dots\dots (3)$$

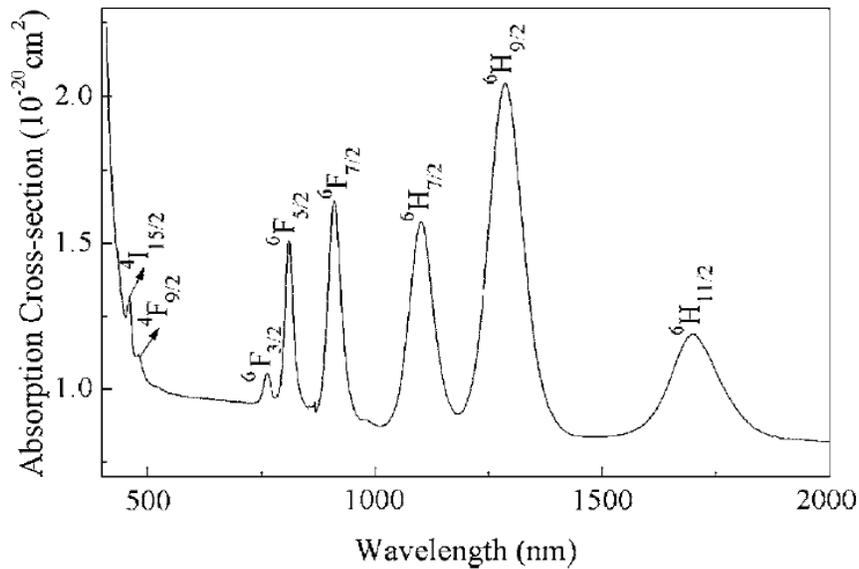
La eficiencia de absorción del material depende de la cantidad de iones presentes en la trayectoria efectiva  $x$ , que absorban la radiación de bombeo. El parámetro que cuantifica la probabilidad de absorción de la muestra es la sección eficaz de absorción ( $\sigma_a$ ) la cual se encuentra en función del  $\alpha(\lambda)$  y de la concentración de iones ópticamente activos (N) presentes en la muestra:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha}{N} \dots\dots (4)$$

De acuerdo a la relación (2), es preferible emplear un espectrofotómetro de doble haz para contar con un haz de referencia  $I_0$  como el mostrado en la **Figura 3(b)** y no atender a procesos analíticos para determinar la atenuación del haz transmitido.

El espectro de absorción nos permite registrar las transiciones desde el nivel basal del ión ópticamente activo, hacia sus primeros estados excitados mediante la observación de las bandas desplegadas. En el caso de materiales dopados con iones de  $TR^{3+}$ , las matrices anfitrionas de amplio bandgap son idóneas para la observación de un mayor número de bandas asociadas a transiciones electrónicas de estos iones ya que permiten acceder a un mayor número de estados excitados. Por tanto, las matrices con grandes bandgaps presentarán una amplia región transparente a la radiación en el dominio óptico. La **Figura 3** muestra un espectro de absorción de iones de  $Dy^{3+}$  inmersos en un vidrio silicato en el

rango espectral de 500 – 2000 nm, en donde se despliegan bandas identificadas con transiciones desde su estado base ( ${}^6\text{H}_{15/2}$ ) hacia los primeros estados excitados debido a su extenso bandgap.



**Figura 3.** Espectro de absorción del material vítreo de silicato de oxifluoruro dopado con iones de  $\text{Dy}^{3+}$  [8].

De acuerdo con el formalismo JO, la caracterización de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio BTNA está basada en el análisis sistemático de sus intensidades de absorción desplegadas en su espectro de absorción practicado a temperatura ambiente.

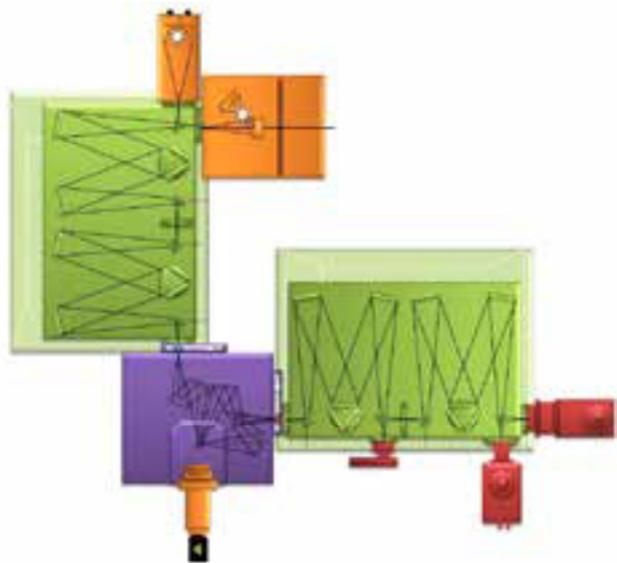
#### 4.4 Espectroscopía de emisión y excitación

La espectroscopía de emisión es un proceso de medición que registra los decaimientos radiativos del ión ópticamente activo después del bombeo. La espectroscopía de emisión consiste en excitar a los iones ópticamente activos de las muestras con una fuente de energía externa a una longitud de onda precisa, por tanto, cada ión emite de manera individual, una radiación electromagnética característica de la transición. El espectro de emisión despliega las bandas correspondientes a las transiciones de relajamiento que producen emisión de luz. Por otro lado, la espectroscopía de excitación

permite identificar los niveles electrónicos que son responsables de una emisión particular a través de un barrido en una zona espectral de mayor energía.

Los espectros de emisión de iones ópticamente activos pueden registrarse con un espectrofluorímetro, equipo dotado con lámparas de luz PUV-.VIS-CIR potentes, o con luz láser como fuentes de excitación.

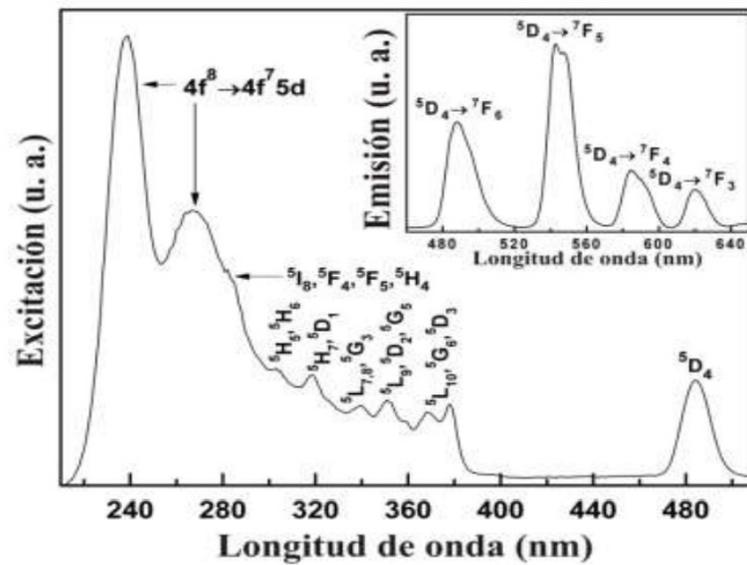
Los dispositivos básicos de un espectrofluorímetro son: (1) fuente de excitación, (2) dos monocromadores, (3) compartimento de la muestra, (4) sistema detector, (5) sistema de lectura digital con fotomultiplicador que permite desplegar el espectro mediante un software como interfaz, ver **Figura 4**.



**Figura 4.** Estructura interna de un espectrofluorímetro [9].

El espectrofluorímetro tiene la posibilidad de registrar espectros de emisión y de excitación, así como vidas medias de niveles electrones del ión ópticamente activo. Su funcionamiento es análogo al del espectrómetro con la diferencia de que el espectrofluorímetro requiere de dos monocromadores que actúan simultáneamente. Un monocromador se encarga de seleccionar las longitudes de onda de excitación (o emisión a monitorear), y el otro debe de seleccionar las regiones espectrales donde se desplegarán las emisiones (o los niveles excitados responsables de la emisión a monitorear). Para el registro de espectros de emisión, el monocromador de excitación fija una longitud de onda de excitación y el

monocromador de emisión selecciona el rango espectral donde se desplegarán las transiciones de emisión. En tanto que, para el registro de espectros de excitación, el monocromador de emisión fija una longitud de onda de emisión a monitorear y el monocromador de excitación selecciona el rango espectral donde se desplegarán las posibles transiciones de excitación responsables de esa emisión. La **Figura 5** muestra los espectros de emisión y excitación de iones de  $Tb^{3+}$  inmersos en una película de óxido de aluminio (AOT) como ejemplo.



**Figura 5.** Espectros de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) de iones de  $Tb^{3+}$  en película AOT [10].

## Referencias

- [1] W. Schmidt, *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [2] G. Blasse y B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [3] G. J. Garlick, «Luminescence in solids», *Science Progress*, vol. 52, pp. 3-25, 1964.
- [4] A. Lira Campos y M. Mayorga Rojas, «Luminiscencia up-convertida de iones TR<sup>3+</sup>», *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, pp. 114-118, 2011.
- [5] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2004.
- [6] C. Ronda, *Luminescence from theory to applications.*, Weinheim, Alemania.: Wiley-vch Verlag GmbH y Co. KGaA, 2008.
- [7] D. Sutton, *Espectros electrónicos de los complejos de los materiales de transición*, México: Reverté, 1975.
- [8] Z. Duan, J. Zhang y L. Hu, «Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of Dy<sup>3+</sup> doped oxyfluoride silicate glass», *J. Appl. Phys.*, vol. 101, nº 043110, 2007.
- [9] Fluorolog R-3 with FluorEssence Operation Manual, U. S. A.: Horiba Instruments Incorporated, 2014.
- [10] R. Martínez Martínez, D. Altamirano Juárez, E. Yescas Mendoza, C. Falcony y U. Caldiño, «Generating white light through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> Activated by Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> on Thin Films», *Naturaleza y Desarrollo*, pp. 56-70, 2012.

## CAPITULO 5. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 5.1 Introducción

La determinación de las propiedades espectroscópicas de los iones de  $Dy^{3+}$  inmersos en la matriz vítrea BTNA al 1.5 % molar, fue realizada mediante el análisis de los principales parámetros espectroscópicos obtenidos con los parámetros de intensidad,  $\Omega_t$ , con  $t = 2, 4, 6$ , de acuerdo a la Metodología JO. Se analizaron con especial interés, los parámetros radiativos de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (emisión en el amarillo) de los iones de  $Dy^{3+}$  para aplicación láser de banda ancha a 573 nm.

Se realizó un análisis comparativo con los resultados para otros vidrios activados con iones de  $Dy^{3+}$  reportados para adecuada amplificación óptica de banda ancha y buena eficiencia láser en el amarillo de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . Finalmente, se reportan las conclusiones derivadas del análisis de los resultados obtenidos y se proponen las perspectivas de investigación en estudios de posgrado.

### 5.2 Hipótesis

La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en el material vítreo BTNA puede ser, por sus propiedades espectroscópicas, emisión estimulada en el amarillo a  $\sim 573$ nm.

### 5.3 Desarrollo experimental

En el Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) campus Zacatenco, Ciudad de México, fue

procesado el vidrio por el Dr. Luis Mariscal Becerra por el método de enfriamiento de mezclado con composición inicial  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{TeO}_2 + 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3:1.5\text{Dy}_2\text{O}_3$  (% molar) usando reactivos iniciales con pureza del 99.99%. Los óxidos se pesaron y se colocaron en un crisol de platino fundiéndose por un período de 2 horas a  $800^\circ\text{C}$ . La mezcla se enfrió sobre una placa de acero inoxidable hasta alcanzar la temperatura ambiente. La muestra fue envejecida por 24 horas a  $300^\circ\text{C}$  con el propósito de obtener estabilidad térmica y estructural. El vidrio procesado  $\text{BTNA:Dy}^{3+}$  fue cortado y pulido con calidad óptica para experimentos de espectroscopía luminiscente ver **Figura 1**. La concentración de iones activos resultantes fue de  $7.17 \times 10^{19}$  iones/ $\text{cm}^3$  determinado a partir de los resultados de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés) y de la densidad del material obtenida por principio de Arquímedes con agua como líquido de inmersión. El índice de refracción de la muestra  $\text{BTNA:Dy}^{3+}$  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. El espectro de absorción óptica se registró utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5.0 de doble haz del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. La fluorescencia del vidrio  $\text{BTNA:Dy}^{3+}$  y la vida media del nivel con posibilidad de actividad láser del ión  $\text{Dy}^{3+}$  ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) 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  $^4\text{F}_{9/2}$ , se registraron en el modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0.01 ms después de un pulso de excitación de  $3\mu\text{s}$  de anchura media en una ventana de muestreo de 5ms. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.



**Figura 1.** Vidrio  $\text{BTNA:Dy}^{3+}$

## 5.4 Absorción

El espectro de absorción del material BTNA:Dy<sup>3+</sup> mostrado en la **Figura 2**, se despliega dentro de la región espectral de 400 nm hasta 1800 nm. El espectro muestra siete bandas identificadas con las transiciones desde el estado basal  ${}^6H_{15/2}$  de los iones de Dy<sup>3+</sup> hacia los niveles excitados  ${}^6H_{11/2}$ , ( ${}^6H_{9/2}$ ,  ${}^6F_{11/2}$ ), ( ${}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6F_{9/2}$ ), ( ${}^6H_{5/2}$  +  ${}^6F_{7/2}$ ),  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{1/2,3/2}$  y  ${}^4I_{15/2}$  identificados con las tablas reportadas en la referencia [1]. Las cinco primeras bandas se despliegan en la región cercana al infrarrojo (CIR) dentro de la región espectral de ~800 - 1800 nm, la sexta banda asociada con la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{1/2,3/2}$ , aparece dentro de la región visible centrada en 746 nm, y la última banda atribuida a la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  fue observada en la región espectral del próximo a ultravioleta (PUV) centrada en 451 nm. El borde de absorción del vidrio BTNA:Dy<sup>3+</sup> se despliega a partir de 1000 nm hacia la región del PUV (próximo al ultravioleta). La banda de absorción más intensa es la atribuida a la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ,  ${}^6F_{11/2}$  centrada en 1267 nm en buen acuerdo con la transición hipersensible de los iones de los iones de Dy<sup>3+</sup>,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ , definida por el valor más alto de los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos ( $\|U^2\|^2 = 0.9349$  [1]) de las transiciones consideradas, indicando una fuerte interacción con el entorno químico.

Sólo las seis primeras bandas fueron consideradas para el ajuste JO ya que, además de que la banda asociada con la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  aparece muy débil debido al borde de absorción del vidrio, éste también encubrió a la banda correspondiente a la transición intermedia  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  que se debe de desplegar a ~473 nm, situación que induce errores de cálculo JO. En contraposición, la banda atribuida a la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{1/2,3/2}$  es considerada para el ajuste JO a pesar de su débil intensidad debida también al borde de absorción del vidrio, porque se observa dentro de la sucesión continua de transiciones reportadas para los iones de Dy<sup>3+</sup> [1] desde el NIR hacia el PUV.

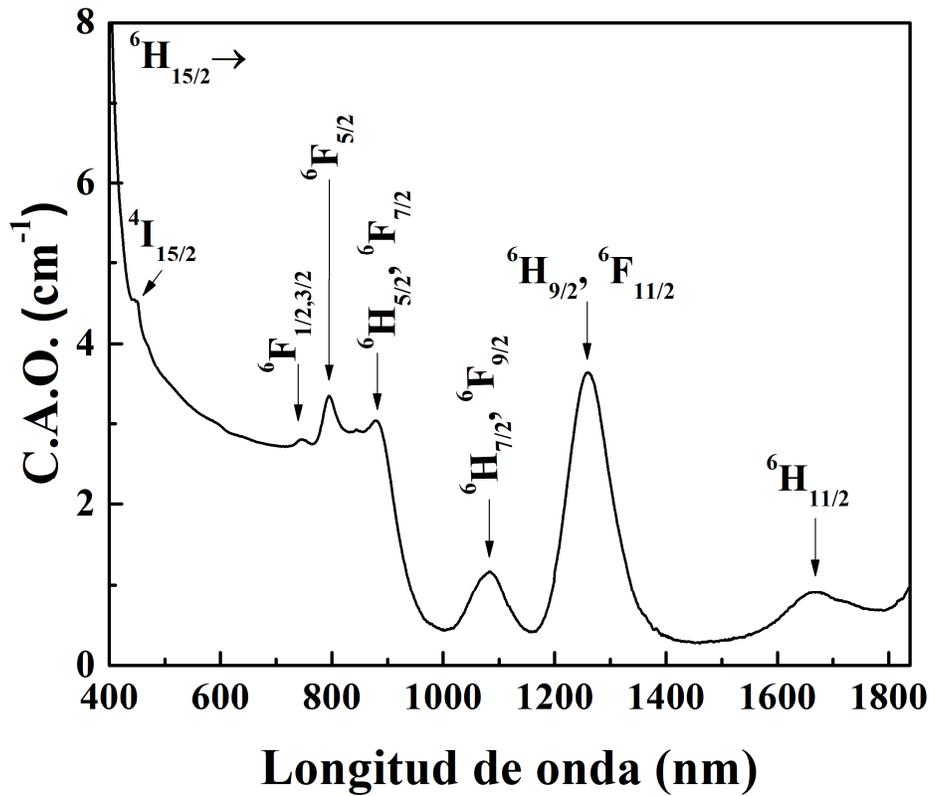


Figura 2. Espectro de absorción del vidrio BTNA: Dy<sup>3+</sup>.

### 5.5 Análisis Judd Ofelt

Se calcularon las intensidades de absorción ( $S_{exp}$ ) y las fuerzas del oscilador ( $f_{exp}$ ) experimentales a partir del espectro de absorción del vidrio BTNA:Dy<sup>3+</sup>, ver **Figura 2**, y resultados experimentales requeridos: longitudes de onda baricentro ( $\lambda_b^{abs}$ ), energías de transición (E), áreas de las bandas de absorción aisladas, índice de refracción ( $n = 1.45$ ), corrección al índice de refracción por campo eléctrico local ( $\chi_{de} = 1.29$ ), y la concentración de iones de Dy<sup>3+</sup> ( $N = 7.178 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Los parámetros JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  para el vidrio BTNA:Dy<sup>3+</sup> fueron obtenidos con las intensidades de absorción experimentales ( $S_{exp}$ ) y los elementos de matriz doblemente reducidos  $\|U^t\|^2$ , con  $t = 2, 4, 6$ , reportados en la referencia [1], ver **Anexo**. Una vez determinados los parámetros JO, las intensidades ( $S_{cal}$ ) y las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico ( $f_{cal}$ ) fueron determinadas. Los errores experimentales asociados a los parámetros JO ( $\times 10^{-19}$  y  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) fueron obtenidos con los

valores residuales entre las intensidades de absorción experimentales ( $S_{exp}$ ) y las calculadas ( $S_{cal}$ ) vía los elementos de matriz doblemente reducidos  $\|U^t\|^2$ . Las desviaciones experimentales fueron de uno y dos órdenes de magnitud ( $\times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) menores asegurando con ello, una alta confiabilidad en la determinación de los parámetros espectroscópicos que evalúan el comportamiento radiativo de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en la matriz BTNA. Los valores de los parámetros JO presentan altos valores ( $\Omega_2 = 36.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 7.17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 10.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) y muestran la tendencia  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$  indicando una alta pérdida centrosimétrica de los sitios de  $\text{Dy}^{3+}$  y adecuada mezcla de estados de paridad opuesta capaz de promover un mayor número de transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  con bajas pérdidas no radiativas. El *rms* del ajuste JO entre las fuerzas del oscilador experimentales ( $f_{exp}$ ) y calculadas ( $f_{cal}$ ) resultó ser de  $0.349 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  consideró la totalidad de las bandas de absorción observadas, indicando una adecuada calidad de ajuste ya que es un orden de magnitud menor a la mayoría de las fuerzas de los osciladores determinadas con excepción de las obtenidas para la transición  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2,3/2}$  debido a la debilidad de su intensidad de absorción consistente con el nulo valor del elemento de matriz doblemente reducido ( $\|U^2\|^2 = 0 [1]$ ).

**Tabla 1.** Longitudes de onda baricentro ( $\lambda_b^{abs}$ ), energía de transición (E), intensidades de absorción experimentales ( $S_{exp}$ ) y calculadas ( $S_{cal}$ ), fuerzas del oscilador dipolar experimental ( $f_{exp}$ ) y calculado ( $f_{cal}$ ) de las transiciones observadas en el vidrio BTNA:  $\text{Dy}^{3+}$ , cantidades residuales junto con el *rms* del ajuste, parámetros JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) y errores experimentales asociados.

Transición	$\lambda_b^{abs}$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$S_{exp}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{cal}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$f_{exp}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	Residuales
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$							
${}^6\text{H}_{11/2}$	1668	5995	4.69	10.30	5.3358	5.6696	0.3337
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	1227	7893	44.68	44.10	30.839	30.794	0.0451
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	1082	9242	8.70	10.94	9.8606	10.055	0.1939
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	883	11325	15.28	7.99	9.5007	8.7413	0.7593
${}^6\text{F}_{5/2}$	795	12579	3.14	3.48	4.2048	4.1596	0.0451
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	744	13441	0.33	0.62	0.8394	0.7875	0.0518
<i>rms</i> ( $\times 10^{-6}$ )				0.349			
Parámetros JO ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				$\Omega_2 = 36.53 \pm 0.37$			
				$\Omega_4 = 7.17 \pm 0.78$		$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	
				$\Omega_6 = 10.94 \pm 0.90$			

Atendiendo a las reglas de selección, ecuación (9) del capítulo (2), ninguna de las transiciones observadas en el espectro de absorción de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  presentó

contribución dipolar magnética. Los principales parámetros espectroscópicos de absorción, así como los parámetros JO  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , se muestran en la **Tabla 1**.

## 5.6 Fluorescencia

Se excitó a los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en la matriz vítrea BTNA desde el estado basal  ${}^6\text{H}_{15/2}$  hacia los niveles traslapados ( ${}^4\text{K}_{17/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ) (absorción del nivel basal) con  $\lambda_{exc} = 386$  nm. El espectro de emisión se registró desde 425 nm hasta 775 nm observándose cinco bandas centradas en 353, 483, 573, 663, y 753 nm correspondientes a las transiciones  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$  y ( ${}^6\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^6\text{F}_{11/2}$ ), respectivamente, identificadas de acuerdo a las tablas reportadas en referencia [1].

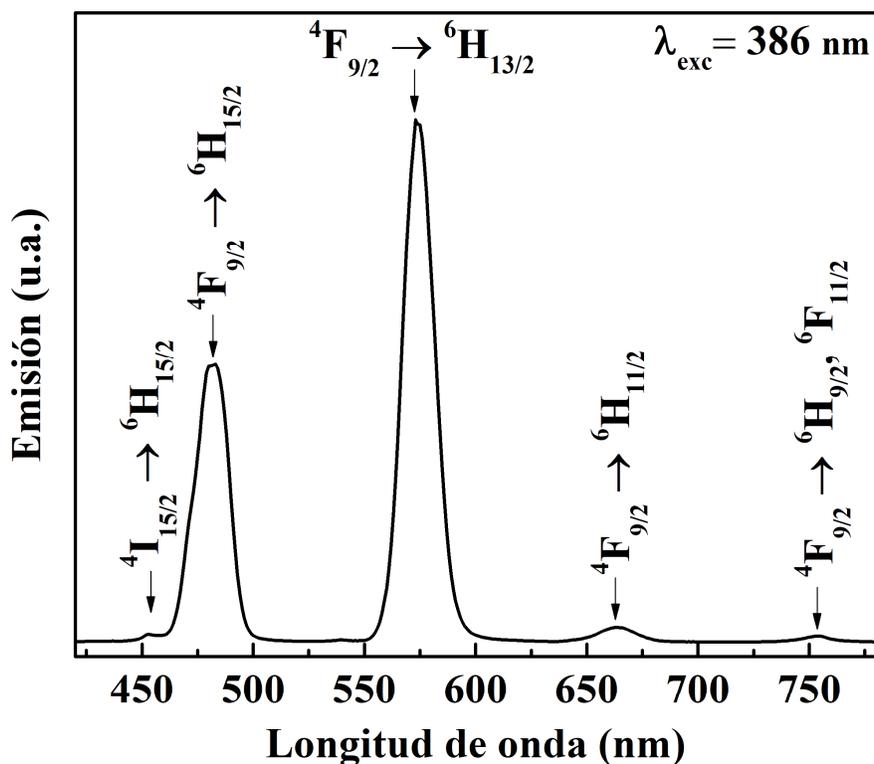
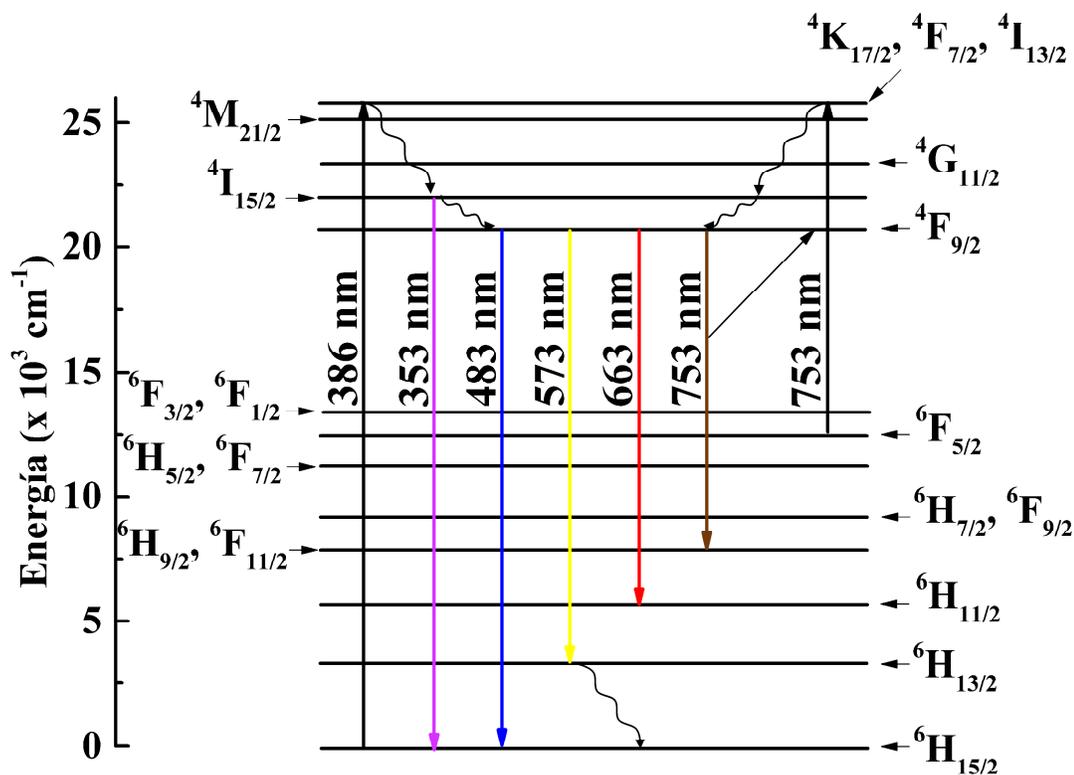


Figura 3. Espectro de emisión del vidrio BTNA:  $\text{Dy}^{3+}$ .

La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  centrada a 573 nm en la región espectral del amarillo, exhibe la mayor intensidad de emisión infiriéndose que tal transición es la que presenta la mayor probabilidad de acción láser de los iones de  $Dy^{3+}$ . No se observaron emisiones desde los niveles excitados ( ${}^4K_{17/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ),  ${}^4M_{21/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ , y  ${}^6H_{13/2}$  deduciéndose que tales niveles se encuentran en equilibrio térmico con los niveles adyacentes de gaps menores a  $3368.42 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^6H_{13/2} \rightsquigarrow {}^6H_{15/2}$ ).

La **Figura 4** muestra el esquema de niveles construido con las longitudes de onda baricentro de las bandas observadas en los espectros de absorción y emisión de los iones de  $Dy^{3+}$  en la matriz BTNA, ver **Figura 2** y **3**, y la dinámica de transiciones radiativas y no radiativas del ión. Después de excitar a los iones de  $Dy^{3+}$  en el vidrio BTNA a 386 nm correspondiente a la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow ({}^4K_{17/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4I_{13/2})$ , se presenta un decaimiento multifonónico ( ${}^4K_{17/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4I_{13/2}) \rightsquigarrow {}^4M_{21/2} \rightsquigarrow {}^4G_{11/2} \rightsquigarrow {}^4I_{15/2}$  desde donde se observa la muy débil emisión  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  centrada a 353 nm en la región del PUV, ver **Figura 3**. Las intensas emisiones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$  y ( ${}^6H_{9/2}$ ,  ${}^6F_{11/2}$ ) centradas en 483, 573, 663 y 753 nm, respectivamente, son observadas después de un rápido decaimiento no radiativo  ${}^4I_{15/2} \rightsquigarrow {}^4F_{9/2}$  confirmando una mayor probabilidad de ocurrencia. Debido a condiciones de resonancia, es posible que un proceso de reabsorción entre las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2})$  y  ${}^4F_{1/2,3/2} \rightarrow ({}^4K_{17/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4I_{13/2})$  ocurra, situación que sugiere un proceso de relajación cruzada [2] para que, nuevamente, puedan presentarse los relajamientos multifonónicos descritos hacia los estados emisores  ${}^4I_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$ . Una vez que los iones de  $Dy^{3+}$  se han relajado radiativamente hasta el nivel  ${}^6H_{13/2}$ , se presenta un decaimiento no radiativo hacia el nivel basal  ${}^6H_{15/2}$  ( ${}^6H_{13/2} \rightsquigarrow {}^6H_{15/2}$ ) recuperándose la estabilidad del sistema. La emisión láser registrada a 573 nm de los iones de  $Dy^{3+}$  en el vidrio BTNA, es aquella identificada en la **Figura 4** con flecha de color amarillo correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . De esta figura, se deduce que el sistema BTNA: $Dy^{3+}$  puede constituir un eficiente sistema láser de 4 niveles si se bombea a los iones de  $Dy^{3+}$  directamente hacia el nivel  ${}^4I_{15/2}$  a  $\sim 386 \text{ nm}$ .



**Figura 4.** Esquema de niveles y dinámica de transiciones de excitación ( $\uparrow$ ), emisión ( $\downarrow$ ) y no radiativas ( $\sim$ ) del vidrio BTNA:  $\text{Dy}^{3+}$ . Un probable proceso de reabsorción es indicado por la flecha inclinada ( $\nearrow$ ).

Con los parámetros  $\text{JO}$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , y las longitudes de onda de las transiciones de absorción y emisión observadas, se calcularon los principales parámetros espectroscópicos de fluorescencia que caracterizan el comportamiento radiativo de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio BTNA los cuales se reportan en la **Tabla 2**. Todas las transiciones de relajamiento son asumidas para ser exclusivamente radiativas de acuerdo a la teoría  $\text{JO}$ .

**Tabla 2.** Principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de  $Dy^{3+}$  en el vidrio BTNA: longitudes de onda de emisión baricentro ( $\lambda_e^b$ , nm), probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica ( $A_{de}$ ,  $s^{-1}$ ), magnética ( $A_{dm}$ ,  $s^{-1}$ ) y total ( $A$ ,  $s^{-1}$ ), distribución de fluorescencia ( $\beta_{rad}$ , %), vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ,  $\mu s$ ) de los niveles considerados junto con la vida media experimental del nivel  ${}^4F_{9/2}$  ( $\tau_{exp}$ ,  $\mu s$ ) y eficiencia cuántica ( $\eta$ , %) de la transición láser  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  en amarillo.

Transición	$\lambda_e^b$	$A_{de}$	$A_{dm}$	$A$	$\beta_{rad}$	$\tau_{rad}$			
${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	2969	49.37	13	62	100	16150			
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1752	156.21		156	88	5656			
${}^6H_{13/2}$	4276	12.97	8	21	12				
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1267	3750.10		3750	88	234			
${}^6H_{13/2}$	2210	50.92		51	1				
${}^6H_{11/2}$	4575	402.26	76	478	11				
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1082	2060.56		2061	63	304			
${}^6H_{13/2}$	1780	1051.18		1051	32				
${}^6H_{11/2}$	2829	170.24		170	5				
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	7410	10.91	1	12	0				
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	883	3486.88		3487	65	186			
${}^6H_{13/2}$	1257	503.45		503	9				
${}^6H_{11/2}$	1780	1095.21		1095	20				
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	2913	218.39		218	4				
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	4801	51.50	11	63	1				
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	795	1169.66		1170	53	451			
${}^6H_{13/2}$	1086	561.98		562	25				
${}^6H_{11/2}$	1455	155.22		155	7				
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	2134	236.94		237	11				
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	2997	92.18		92	4				
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	7977	1.56	1	3	0				
${}^6F_{1/2,3/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	744	1137.84		1138	14	121			
${}^6H_{13/2}$	993	3868.41		3868	47				
${}^6H_{11/2}$	1293	1820.54		1821	22				
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	1802	775.44		775	9				
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	2382	573.83		573	7				
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	4726	91.74		92	1				
${}^6F_{5/2}$	11598	0.60		1	0				
							$\eta$	$\tau_{rad}$	$\tau_{exp}$
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	481	307.44		307	17	70.97	538	390	
${}^6H_{13/2}$	<b>573</b>	<b>1292.58</b>		<b>1293</b>	<b>70</b>	<b>62</b>			
${}^6H_{11/2}$	663	130.02		130	7	2			
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	753	69.96		70	4	1			

${}^4F_{9/2} \rightarrow$					
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	866	35.35	35	2	
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	1057	8.93	9	0	
${}^6F_{5/2}$	1218	12.78	13	1	
${}^6F_{1/2,3/2}$	1361	0.23	0	0	
${}^4I_{15/2} \rightarrow$					1104
${}^6H_{15/2}$	453	635.77	636	70	
${}^6H_{13/2}$	535	128.25	128	14	
${}^6H_{11/2}$	611	57.05	57	6	
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	705	59.84	60	7	
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	779	22.96	23	3	
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	930	0.77	1	0	
${}^6F_{5/2}$	1053	0.27	0	0	
${}^6F_{1/2,3/2}$	1158	0.57	1	0	
${}^4F_{9/2}$	7782	0.53	1	0	
${}^4G_{11/2} \rightarrow$					1347
${}^6H_{15/2}$	428	121.93	122	16	
${}^6H_{13/2}$	500	215.32	215	29	
${}^6H_{11/2}$	566	11.58	12	2	
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	645	218.73	219	29	
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	707	84.49	84	11	
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	829	57.80	58	8	
${}^6F_{5/2}$	925	0.61	1	0	
${}^6F_{1/2,3/2}$	1006	1.81	2	0	
${}^4F_{9/2}$	3854	27.51	28	4	
${}^4I_{15/2}$	7634	2.75	3	0	
${}^4M_{21/2} \rightarrow$					824
${}^6H_{15/2}$	397	675.28	675	56	
${}^6H_{13/2}$	459	30.08	30	2	
${}^6H_{11/2}$	514	138.80	139	11	
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	579	137.73	138	11	
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	628	180.60	181	15	
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	723	0.00	0	0	
${}^6F_{5/2}$	795	0.00	0	0	
${}^6F_{1/2,3/2}$	853	0.00	0	0	
${}^4F_{9/2}$	2286	35.54	36	3	
${}^4I_{15/2}$	3236	13.80	14	1	
${}^4G_{11/2}$	5618	1.78	2	0	
${}^4K_{21/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4F_{7/2} \rightarrow$					33
${}^6H_{15/2}$	386	11241.01	11241	37	
${}^6H_{13/2}$	444	1781.21	1781	6	
${}^6H_{11/2}$	495	4713.10	4713	16	
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	555	7219.14	7219	24	
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	600	3598.74	3599	12	
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	686	623.81	624	2	
${}^6F_{5/2}$	753	275.01	275	1	
${}^6F_{1/2,3/2}$	802	325.56	326	1	
${}^4F_{9/2}$	1954	226.35	255	1	29
${}^4I_{15/2}$	2610	101.25	191	1	90
${}^4G_{11/2}$	3966	86.37	86	0	
${}^4M_{21/2}$	13482	1.42	1	0	

De acuerdo a la **Tabla 2**, las transiciones  ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  $({}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}) \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  y  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ , presentan los valores más altos de distribución de fluorescencia 100%, 88%, 88%, 70%, 70%, respectivamente. Se sabe que, entre más grande sea la vida media, el nivel es más metaestable, siendo posible lograr en él, una alta inversión de población capaz de generar una amplificación óptica. Las vidas medias radiativas más altas corresponden a los niveles  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{G}_{11/2}$  siendo 16150, 5656, 1104 y 1347  $\mu\text{s}$ , respectivamente. Sin embargo, experimentalmente se verificó que las transiciones desde los niveles  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$  y  ${}^4\text{G}_{11/2}$ , son no radiativas, ver **Figura 4**.

De la **Tabla 2** se puede observar que, a pesar de la gran metaestabilidad que presenta el nivel  ${}^4\text{I}_{15/2}$  (1104  $\mu\text{s}$ ) y la alta distribución de fluorescencia de la transición  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (70%), no es posible lograr una inversión de población en el nivel  ${}^4\text{I}_{15/2}$  capaz de producir amplificación óptica en la transición  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  ya que los niveles excitados  ${}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{F}_{9/2}$  se encuentran en equilibrio térmico promoviéndose con mayor probabilidad, el decaimiento no radiativo  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightsquigarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ , como puede verificarse de la muy débil intensidad de la emisión atribuida a la transición  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  observada en el espectro de emisión de la **Figura 3**. El resto de las transiciones muestran alta vida media radiativa con baja distribución de fluorescencia o baja vida media radiativa con alta distribución de fluorescencia, por lo que se descarta la posibilidad de emisión estimulada. Por tanto, la transición con mayor probabilidad de acción láser para los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio BTNA, se atribuye a la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  a 573 nm con una distribución de fluorescencia del 70% confirmada por los valores cercanos de la vida media radiativa ( $\tau_{rad} = 538 \mu\text{s}$ ) a la vida media experimental ( $\tau_{exp} = 390 \mu\text{s}$ ) del nivel emisor  ${}^4\text{F}_{9/2}$ .

### 5.7 Línea láser ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$

La **Tabla 3** lista los principales parámetros espectroscópicos de la línea láser  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  del sistema BTNA:Dy<sup>3+</sup> y los reportados para otros vidrios dopados con iones de Dy<sup>3+</sup> de composiciones similares y eficiente respuesta láser de banda ancha a ~570 nm, para su comparación.

**Tabla 3.** Parámetros espectroscópicos de la transición láser  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en diversos materiales vítreos.

Vidrios activados con $Dy^{3+}$	$\lambda$ (nm)	E ( $cm^{-1}$ )	$\beta_{rad}$ %	$\tau_{rad}$ ( $\mu s$ )	$\tau_{exp}$ ( $\mu s$ )	$\eta$ (%)	$\Omega_2$ ( $cm^2$ )	$\Omega_4$ ( $cm^2$ )	$\Omega_6$ ( $cm^2$ )	Tendencia
BTNA*	573	17452	70	538	390	70.97	36.53	7.17	10.94	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BWZLN [3]	575	17391**	63	311	211	68.1	26.62	6.21	17.19	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BTAL [4]	575	17391**	56	499	378	75.75	14.41	3.36	4.48	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
AEBT [5]	575	17391**	74	322	235	72	4.95	2.02	1.36	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
TSWD8 [6]	574	17421**	59	266	153	58	14.81	3.73	3.60	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
CLB [7]	575	17391**	56	700	628	89.7	2.72	1.55	1.44	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$

\*Material de estudio

\*\*Valores calculados

En todos los vidrios reportados en la **Tabla 3**, domina el parámetro  $\Omega_2$  indicando que la fluorescencia de los iones de  $Dy^{3+}$  es debida principalmente a pérdida centrosimétrica de los sitios. De entre ellos, destaca el más alto valor del parámetro  $\Omega_2$  ( $36.53 \times 10^{-20} cm^2$ ) que exhibe el vidrio BTNA: $Dy^{3+}$  analizado en el presente trabajo. El parámetro  $\Omega_6$  ( $10.94 \times 10^{-20} cm^2$ ) del vidrio de interés BTNA: $Dy^{3+}$  presentó también, un valor alto, similar al del vidrio BWZLN [3] ( $17.19 \times 10^{-20} cm^2$ ) que contiene a los modificadores estructurales Zinc,  $B_2O_3-WO_3-ZnO-Li_2O-Na_2O-xDy_2O_3$  (con  $x = 0.5$  % molar). De la tendencia de los parámetros JO en todos los vidrios listados, se observa la aparición alternada del acoplamiento ión-red  $\Omega_6$  con el parámetro  $\Omega_4$ . La vida media radiativa del nivel emisor láser  ${}^4F_{9/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en el vidrio BTNA propuesto en el presente trabajo, presenta el segundo valor más alto ( $\tau_{rad} = 538 \mu s$ ) entre los materiales tabulados, superada sólo por la vida media radiativa del vidrio CLB [6] ( $\tau_{rad} = 700 \mu s$ ), estimando para ambos materiales, una alta inversión de población en el nivel emisor láser  ${}^4F_{9/2}$ . La eficiencia cuántica de los vidrios aluminio-borotelurita BTNA: $Dy^{3+}$  ( $\eta = 70.97$  %) propuesto en el presente trabajo, borato CLB [6] ( $\eta = 89.7$  %), aluminio-borotelurita BTAL [3] ( $\eta = 75.75$  %), borotelurita AEBT [4] ( $\eta = 72$  %), es similar, no obstante que las vidas medias radiativa y experimental del nivel emisor láser  ${}^4F_{9/2}$  en los dos últimos materiales, es más baja respecto de los dos primeros. En tanto que, el valor más grande del parámetro de distribución de luminiscencia ( $\beta_{rad}$ ) corresponde al material AEBT [4] ( $\beta_{rad} = 74$  %) seguido del vidrio de interés BTNA ( $\beta_{rad} = 70$  %), valores que pronostican una buena amplificación óptica de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$ . Se concluye que el vidrio propuesto BTNA: $Dy^{3+}$  exhibe propiedades espectroscópicas comparables a las que

presentan otros vidrios activados con iones de  $\text{Dy}^{3+}$  de eficiente respuesta láser en la región espectral del amarillo a  $\sim 573$  nm correspondiente a la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ .

## 5.8 Conclusiones

- 1.- La fluorescencia de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio BTNA es debida principalmente a una significativa pérdida centrosimétrica de los sitios.
2. Grado de acoplamiento ión-red moderado que induce una mayor mezcla de estados de paridad opuesta para transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  con baja carga térmica.
3. De la metaestabilidad determinada para el nivel emisor  ${}^4\text{F}_{9/2}$  y la mayor distribución de fluorescencia, se concluye que la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  a 573 nm de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio BTNA, es la transición con mayor probabilidad de acción láser.
- 4.- La probabilidad de ocurrencia de un proceso de relajación cruzada es alta debida a condiciones de resonancia entre los niveles  ${}^4\text{F}_{9/2}$  y ( ${}^6\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^6\text{F}_{11/2}$ ) y los niveles  ${}^4\text{F}_{1/2,3/2}$  y ( ${}^4\text{K}_{17/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ) de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$ , situación que permite la repoblación del nivel emisor  ${}^4\text{F}_{9/2}$  evitando pérdidas no radiativas.
- 5.- El sistema BTNA:  $\text{Dy}^{3+}$  puede constituir un eficiente sistema láser de 4 niveles si se bombea a los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  directamente hacia el nivel  ${}^4\text{I}_{15/2}$  a  $\sim 353$  nm.
- 6.- Del análisis comparativo de las principales propiedades espectroscópicas de los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  en el material vítreo BTNA con vidrios activados con iones de  $\text{Dy}^{3+}$  de composición similar y eficiente actividad láser de banda ancha, se concluye que los iones de  $\text{Dy}^{3+}$  pueden presentar una eficiente emisión estimulada de banda ancha en el amarillo a 573 nm.

## 5.9 Perspectivas

-Procesamiento de una serie de vidrios boroteluritas (BT) dopados con concentración fija de iones de  $\text{Dy}^{3+}$  y variaciones en las concentraciones de los óxidos de telurio y boro

incorporando iones de aluminio y sodio, para un análisis comparativo de las propiedades espectroscópicas de los iones ópticamente activos para amplificación paramétrica.

-Observar la modulación de las propiedades radiativas de los iones de  $Dy^{3+}$  con la variación de las propiedades estructurales debidas a diferentes concentraciones de los formadores de vidrio (B-Te) y modificadores estructurales (Na-Al) para un mejor control de la luminiscencia mediante el análisis de los parámetros JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ .

-Realizar espectroscopías Raman y FTIR para comparar con la información sobre propiedades estructurales que evalúan los tres parámetros JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ .

## Referencias

- [1] C. K. Jayasankar y E. Rukmini, «Spectroscopic investigations of Dy<sup>3+</sup> ions in borosulphate glasses», *Physica B*, vol. 240, pp. 237-288, 1997.
- [2] A. Lira Campos y M. Mayorga Rojas, «Luminiscencia up-convertida de iones de TR<sup>3+</sup>», *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, pp. 1140- 118, 2011.
- [3] G. Lakshminarayana, S. O. Baki, A. Lira, I. V. Kitik, U. Caldiño, K. M. Kaky y M. A. Mahdi, «Structural, thermal and optical investigations of Dy<sup>3+</sup> doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub>–ZnO–Li<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O glasses for warm whitelight emitting applications», *Journal of Luminescence*, vol. 186, pp. 283 - 300, 2017.
- [4] V. P. Tuyen, V. X. Quang, P. Van Do, L. D. Thanh, N. Xuan Ca, V. X. Hoa, L. v. Tua, L. Anh Th y M. Nogami, «An in-depth study of the Judd-Ofelt analysis, spectroscopic properties and energy transfer of Dy<sup>3+</sup> in alumino-lithium-telluroborate glasses», *Journal of Luminescence*, vol. 210, nº Vu Phi Tuyena,b, pp. 435 - 443, 2019.
- [5] K. Siva Rama Krishna Reddya, K. Swapnaa, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A. S. Rao y G. Vijaya Prakash, «Investigation on structural and luminescence features of Dy<sup>3+</sup> ions doped alkaline-earth boro tellurite glasses for optoelectronic devices», *Optical Materials*, vol. 85, pp. 200 - 210, 2018.
- [6] V. Himamaheswara Rao, P. Syam Prasad, M. Mohan Babu, P. Venkateswara Rao, T. Santyanarayana, L. F. Santos y N. Veeraiah, «Spectroscopic studies of Dy<sup>3+</sup> ion doped tellurite glasses for solid state lasers and white LEDs», *Spectrochimica Acta Parte A: Molecular and biomolecular spectroscopy.*, 2017.
- [7] Y. Wang, Z. Zhu, J. Li, Z. You, J. Xu, Y. Wang, H. Wang y C. Tu, «Spectral assessment analysis of Dy<sup>3+</sup> Co-doped Ca<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal: a candidate for solid state yellow lasers», *Laser Phys.*, vol. 24, 2014.

## ANEXO

### Ajuste Judd-Ofelt

La determinación de los parámetros JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , 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  $TR^{3+}$  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  $f_{cal}$  (1.8) 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:

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

siendo  $a_2, a_4, a_6$  los coeficientes de los parámetros de intensidad,  $\Omega_t$ .

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

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

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

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

cuyo cuadrado es:

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

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

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

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  $\Omega_t$ :

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

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

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

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

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

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , es posible calcular las intensidades de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico,  $f_{cal}$  (1.6).

La calidad del ajuste la evalúa el *rms*:

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

donde las desviaciones entre  $f_{cal}$  y  $f_{exp}$  son  $\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$ , No. niveles representa el número de bandas de absorción observadas mientras que No. parámetros JO son siempre tres:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . En el caso múltiples bandas de absorción observadas, se puede considerar el total de bandas 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  $f_{cal}$  y  $f_{exp}$  ( $\Delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$ ) llamadas cantidades residuales, para cada transición observada de idéntica manera a (A8):

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

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:

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

El error experimental asociado a los parámetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , 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):