



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS

**PROPIEDADES ÓPTICAS DEL IÓN Dy^{3+} EN VIDRIO
MULTICOMPONENTE BTNM PARA AMPLIFICACIÓN ÓPTICA
Y ACCIÓN LÁSER**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

José Luis González Tlaltizapa

ASESORES:

DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

DR. JORGE OROZCO VELAZCO

TOLUCA, MÉXICO.

Noviembre de 2024



ÍNDICE

Introducción General	1
1 Propiedades estructurales de los iones de TR ³⁺ y sus aplicaciones	4
1.1 Introducción	4
1.2 Antecedentes	4
1.3 Configuración electrónica	5
1.4 Propiedades de los iones de TR ³⁺	5
1.5 Aplicaciones de los iones de TR ³⁺	8
Bibliografía	11
2 Teoría y metodología Judd-Ofelt	15
2.1 Introducción	15
2.2 Teoría Judd-Ofelt	16
2.3 Métodos y Materiales	19
2.3.1 Parámetros espectroscópicos de absorción	19
2.3.2 Parámetros espectroscópicos de emisión	22
Bibliografía	24
3 Sólidos cristalinos y amorfos	27
3.1 Introducción	27
3.2 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos	28
3.3 Estructura y propiedades de los sólidos amorfos	30
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 Vidrios boroteluritas	37
Bibliografía	38
4 Equipos y técnicas espectroscópicas.....	41
4.1 Introducción	41
4.2 Absorción	41
4.3 emisión y excitación	43
4.4 Vidas medias	46
Bibliografía	47
5 Resultados, conclusiones y perspectivas	49
5.1 Introducción	49
5.2 Hipótesis	49
5.3 Desarrollo experimental	49
5.4 Absorción	50
5.5 Análisis Judd Ofelt	52
5.6 Fluorescencia	54
5.7 Línea láser	58
5.8 Conclusiones	62

5.9	Perspectivas	63
	Bibliografía	64
	Anexo	66

Introducción General

Desde el descubrimiento de los láseres se han investigado diversos iones ópticos inmersos en materiales multicomponentes con el objetivo de generar pulsos ultracortos. En este sentido, los iones triplemente ionizados de TR^{3+} presentan características físicas notables para producción de luminiscencia en comparación con los metales, atribuidas a su muy particular configuración electrónica. Específicamente, los iones de TR^{3+} han mostrado alto rendimiento láser al ser introducidos como iones dopantes en materiales de estado sólido de estructura amorfa. En consecuencia y dada la riqueza de sus niveles electrónicos, los iones de TR^{3+} también presentan alta eficiencia en iluminación e imagenología al operar como iones codopantes o tridopantes inmersos en materiales semiconductores y amorfos por transferencia de energía sitio-sitio debido a condiciones de resonancia.

De manera rigurosa, los elementos de Tierras Raras (TR) son un subgrupo de los lantánidos empezando con el Ce ($Z=58$) hasta el Lu ($Z=71$) caracterizándose porque en su estructura electrónica se comienza a llenar la capa $4f$. Actualmente, también se consideran al Sc ($Z=21$) y al Y ($Z=39$) como pertenecientes a las TR debido a la similitud de sus propiedades físicas y químicas. La mayoría de las TR se encuentran en la corteza terrestre en pequeñas cantidades amalgamados con otros minerales lo cual dificulta su separación. En la actualidad, la técnica de extracción más conveniente se realiza en estado gaseoso. Analizando la estructura electrónica de las TR se ha concluido que su estado químicamente más estable es el triplemente ionizado (TR^{3+}). Sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas son analizadas mediante técnicas espectroscópicas siendo prácticamente irremplazables en las últimas décadas para aplicaciones en tecnología fotónica y espintrónica.

Los electrones de valencia $4f$ de las TR se encuentran en una capa interna de su sistema atómico, siendo esta singular configuración electrónica ($[Xe] 4f^N 5p^6 6s^2$ con $N = 1, \dots, 14$), la característica relevante que les confiere propiedades físicas y químicas únicas ya que los electrones $4f$ se encuentran “apantallados” por electrones de las capas llenas más externas $5p^6 6s^2$. Como ya se ha mencionado, las propiedades físicas y químicas de los iones en estado de triple oxidación (TR^{3+}) 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 láseres de estado sólido, detectores de radiación IR-Vis-UV y gamma, convertidores ópticos de luz no visible a visible (proceso up-conversion), dispositivos optoelectrónicos para telecomunicación, imagenología, iluminación, aplicaciones médicas, entre muchas más sin mencionar las aplicaciones magnéticas ya que son los imanes artificiales de mayor intensidad hoy en día.

Capítulo 1

Propiedades estructurales de los iones de Tr^{3+} y sus aplicaciones

1.1 Introducción

Hoy en día son muy importantes los equipos que contienen iones de tierras raras, ya que se ocupan en la mayor parte de la tecnología actual tanto imagenología (iluminación) como avances médicos en detección de anomalías en el cuerpo de algunos seres vivos y entre otras ramas de tecnología. La importancia es tan grande que el estudio se ha vuelto viral, en especial para telecomunicación. La investigación de las tierras raras en la rama de la óptica es abordar temas de física cuántica, estado sólido, química y electrodinámica. Es por eso que en este capítulo abordaremos temas como el origen de la investigación de las tierras raras, su configuración electrónica, las propiedades de los iones de las mismas, y las aplicaciones de los iones de tierras raras.

1.2 Antecedentes

El descubrimiento de las Tierras Raras (TR) se le atribuye al químico Carl Axel Arrhenius (1787) en una mina de Ytterby, Suecia. En 1858, John Hall Gladstone descubrió en el material denominado como “didio”, líneas distintivas del Praseodimio y del Neodimio usando prismas como dispositivos de separación óptica [1]. Desde entonces se ha realizado una exhaustiva investigación sobre las sorprendentes propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} , así como de sus muy intensos campos magnéticos [2]. Henry Becquerel (1888) fue uno de los primeros en investigar los espectros de absorción en iones de TR^{3+} ya que contaba con experiencia en cuantificación de radiaciones ionizantes. Becquerel observó bandas de emisión muy angostas y de gran intensidad como provenientes de un solo átomo. En su artículo “The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids” (1937) [3], Van Vleck propuso a partir de espectros de emisión de iones TR^{3+} , que el perfil afilado (angosto e intenso) de las bandas se debía a transiciones intraconfiguracionales de la capa $4f-4f$ promovidas principalmente por dipolo eléctrico del campo local generado por el entorno químico del ión óptico perturbado por radiación electromagnética externa. En ese entonces, las bases de la mecánica cuántica se encontraban bien definidas mientras que la matemática de los procesos mecánico-cuánticos aún se encontraba en desarrollo. Por tanto, justificar teóricamente las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ observadas pero prohibidas por la Regla de Paridad de Laporte

continuaba siendo un problema [4]. Después de veinticinco años de la publicación del trabajo de Van Vleck, con los avances en la teoría cuántica y en las herramientas matemáticas, así como el desarrollo de los equipos de cómputo y espectroscópicos, Brian R. Judd y George S. Ofelt (1962) [5-6] formularon un Hamiltoniano que explicó, desde la perspectiva mecánico-cuántica, las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ de los iones de TR^{3+} . Es así como se estableció la Teoría Judd-Ofelt (JO) la cual permite predecir y caracterizar el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} a partir de los parámetros JO (Ω_t) determinados con la información registrada por espectroscopía luminiscente (absorción, excitación y emisión) y los elementos de matriz derivados del cálculo de valores esperados de las transiciones $4f-4f$ por dipolo eléctrico usando las funciones de onda del Hamiltoniano JO.

1.3 Configuración electrónica

Las TR se caracterizan por el llenado sucesivo del orbital $4f$ con configuración electrónica $[Xe] 4f^N 5d^l 6s^2$ con $N = 1, \dots, 14$. Su estado de oxidación en sólidos puede ser divalente o trivalente siendo su configuración electrónica $[Xe] 4f^N 5s^2 5p^6$ ó $[Xe] 4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ con $N = 1, \dots, 14$, respectivamente. En estado sólido, el estado de valencia más común de las TR es el estado de triple ionización, TR^{3+} [7]. A partir de la configuración electrónica $[Xe]$ se comienzan a adicionar, en forma consecutiva, electrones en la capa interna $4f$ [8]. Los iones de TR^{3+} se obtienen removiendo electrones de las capas más externas, $5d^l$ y $6s^2$ ó $4f^N$ y $6s^2$. La **Tabla 1** muestra la configuración electrónica de los elementos de TR y de los iones de TR^{3+} [9-10] para su comparación.

Como es posible observar que en la **Tabla 1**, el radio iónico de los iones de TR^{3+} disminuye conforme aumenta el número atómico Z , fenómeno conocido como “contracción lantánida”. La consecuente descompensación electrónica conlleva 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 del ión Gd^{3+} [12]. La figura también ilustra el grado de penetración espacial de los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $5d$ respecto del núcleo atómico [13]. En especial, se aprecia la profundidad a la que se encuentra la capa $4f$ respecto a las capas $5s$, $5p$, y $6s$ y el solape parcial con la capa semillena $5d$.

Debido a que las funciones de onda $4f$ están apantalladas por los orbitales más externos $5s^2$, $5p^6$, $5d^1$, $6s^2$, la interacción que experimentan los electrones $4f$ ante la radiación externa es de campo débil. 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+} (sitio¹), y (2) la atracción coulombiana de los electrones $4f$ hacia su núcleo. Tales efectos de polarización inducidos por la radiación externa y el grado de “apantallamiento”, promueven un movimiento oscilatorio asimétrico de los electrones $4f$ que, finalmente produce a un campo local oscilante alrededor del ión óptico. Entre más asimétrica sea la estructura del sitio, mayor es la fuerza de este campo oscilante determinando así el grado de desdoblamiento Stark (estructura hiperfina) y la intensidad de la interacción [14]. Esta interacción de campo débil debida al apantallamiento de los electrones $4f$ por capas más externas, es la responsable de que los niveles electrónicos de los iones de TR^{3+} permanezcan prácticamente fijos ante radiación externa independientemente del medio que los aloja (matriz) [14]

Para la generación de luminiscencia, las transiciones intraconfiguracionales entre los estados $4f$ de los iones TR^{3+} , son asistidas por las transiciones interconfiguracionales más energéticas $4f \rightarrow 5d$ que relajan parcialmente la Regla de Laporte al mezclar estados de paridad opuesta de acuerdo a la regla de selección $\Delta L = \pm 1$. Las energías de las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ se despliegan en un amplio rango espectral desde los ~ 200 hasta ~ 2500 nm, en otras palabras, la luminiscencia cubre la región PUV-Vis-CIR (Próximo a Ultravioleta, Visible, Cercano a Infrarrojo) [10].

¹ 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.

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 [11].

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	Disproσιο	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	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

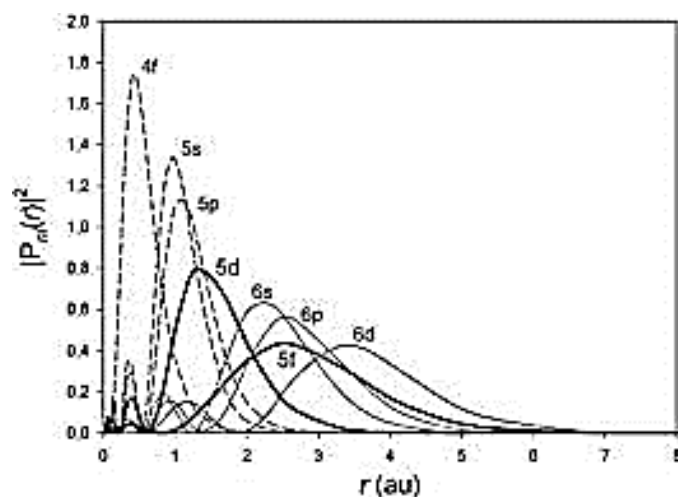


Figura 1. Representación de densidades de distribución radial $P^2(r)$ respecto del núcleo (r) de los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ del ion Gd^{3+} [15] Los orbitales $4f$ presentan solape parcial con el orbital $5d$. Los niveles $5f$, $6p$, $6d$ son orbitales del grupo de los actínidos.

1.4 Propiedades de los iones de TR^{3+}

La información sobre las propiedades físicas, químicas y la estructura electrónica de las TR y de los iones de TR^{3+} se pueden obtener mediante un análisis espectroscópico, por lo que, los métodos de espectroscopia óptica proporcionan información sobre la estructura de niveles de energía y esquema de transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ [16].

Dentro de las propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} atribuidas a las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$, son de interés relevante para su análisis, aquellas que generan acción láser útil en el desarrollo de tecnología fotónica de alto rendimiento [17-18]. Dichas propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} dependen de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja, y que, a su vez se encuentran en función de su composición química. Para que una matriz que contenga iones de Tr^{3+} genere luminiscencia eficiente, debe exhibir propiedades estructurales como: alta pérdida centrosimétrica de los sitios para que pueda generar un mayor grado de desdoblamiento del nivel basal del ion (desdoblamiento Stark), y moderada mezcla de estados de paridad opuesta que habilite un mayor número de transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$, alto índice de refracción del medio (mayor a 2) para mayor eficiencia láser, y una baja producción de infrarrojos que empobrezca la disipación de energía radiante por calor (radiación fonónica). En este sentido, los vidrios boroteluritas (boro-telurio) han mostrado ser una excelente matriz para los iones de TR^{3+} ya que promueven acción láser de alta eficiencia debido a su baja radiación fonónica [19]. Motivados por las propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas además de la escasez de trabajos al respecto, el presente trabajo aborda el análisis del comportamiento radiativo de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTN-M (boro-telurio-sodio-magnesio) para una posible aplicación láser.

1.5 Aplicaciones de los iones de TR^{3+}

Como se conoce ampliamente, los materiales luminiscentes basados en iones de TR^{3+} son de gran utilidad en la actualidad para el desarrollo de tecnología fotónica debido a sus muy eficientes propiedades ópticas. Debido a la generación de luz de alta brillantez y, en particular, por la producción eficiente de luz láser de estos iones ópticamente activos, actualmente continúan siendo de grana demanda para aplicaciones clínicas, en

telecomunicación, cómputo ultra-rápido y especialmente, en iluminación e imagenología. Hoy en día, la fibra óptica de mayor producción comercial está basada en materiales dopados con iones de Er^{3+} que permiten la teletransmisión de una gran densidad de información en tiempos muy cortos a grandes distancias sin pérdida de señal [20]. Por un lado, los iones dopados con Eu^{3+} y Sm^{3+} han estado presentes en aportaciones clínicas ya que son necesarios como trazas luminiscentes para detección de regiones donde está presente la actividad tumoral [21]. Por otro lado, en la endodoncia se continúan utilizando dispositivos láser basados en iones de Nd^{3+} para definir con mayor precisión, la profundidad del nervio dañado [22]. Mientras que, para cómputo ultra-rápido (procesos lógicos ultra rápidos) es necesaria la luz láser de los iones del Eu^{3+} para promover una mayor eficiencia en los procesos operativos [23].

Adicionalmente a las aplicaciones luminiscentes, los iones de TR^{3+} poseen propiedades magnéticas excepcionales cuando son inmersos en compuestos cristalinos como el CrBr_3 , EuO y el EuS que superan las propiedades de los imanes permanentes [24]. La tecnología espintrónica actual requiere de materiales de alta magnetización (momento magnético por unidad de volumen) para la fabricación de dispositivos de gran almacenamiento de información. Como se sabe, los materiales ferromagnéticos presentan alta magnetización por debajo de la Temperatura de Curie, por lo que estos materiales constituyen medios ideales para generar corriente eléctrica a un costo extremadamente bajo [25]. Sin embargo, los materiales ferromagnéticos basados en iones de TR^{3+} operan como un superconductor con una intensidad magnética más eficiente que el material ferromagnético puro [26]. De esta manera, la producción de imanes muy pequeños basados en iones de TR^{3+} capaces de almacenar altas densidades de información, ha conducido a la miniaturización de diversos dispositivos magnéticos como: discos de estado sólido, unidades de almacenamiento externo como micro SD, mini SD, así como su aplicación en super imanes que usan los vehículos eléctricos, dispositivos médicos donde intervenga la imagenología, aeroespaciales, entre otras. 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 de los iones de TR^{3+} en la industria.

Tabla 2. Principales aplicaciones en la industria basadas en las propiedades luminiscentes y magnéticas de los iones de TR³⁺ [26-28].

Ión de 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 intensidad, discos duros de computadoras y 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	Producción de 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.

Bibliografía

- [1] Gladstone J.H. “On the use of the prisms in qualitative analysis”, *Quart. J. Chem. Soc.* 10 (1858) 79.
- [2] Hanitsch R. “Electromagnetic machines with Nd-Fe-B magnets”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80 (1989) 119-130.
- [3] Van Vleck J.H. “The puzzle of rare-earth spectra in solids”, *J. Phys. Chem.* 41 (1937) 67.
- [4] Laporte O. and Meggers W.F. “Some rules of spectral structure”, *Journal of the Optical Society of America*, 11 (1925) 459-463
- [5] Judd B.R. “Lawrence Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions” Lawrence Berkeley National Laboratory, 127 (1962) 750-761.
- [6] Ofelt, G.S. “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions” *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511-520.
- [7] Hüfner S. (1978) “Optical spectra of transparent Rare Earth compounds”, Academic Press, London, U.K.
- [8] Sáez Puche R., Cascakes C., Porcher P., Maestro P. “Tierras raras: Materiales avanzados”, *Anales de la Real Social Española de Química, Segunda Época* (2000).
- [9] Chang R. (2010) “Química”, 10ª ed., McGraw-Hill, Cd. de México, México.
- [10] Liu G. and Jacquier B. Edits. (2005) “Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials”, Springer-Verlag, Berlin, Alemania.
- [11] Sutton D. (1975) “Espectros Electrónicos de los complejos de metales de transición”, Reverté S.A, Barcelona, España.
- [12] Freeman A. “Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions”, *Physical Review*, 127(6) (1962) 2058-2075.
- [13] Shannon R.D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances”, *Acta Crystallographica*, A32 (1976) 751.
- [14] Stark, J. “Observation of the separation of spectral lines by an electric field”, *Nature*, 92 (1913) 401
- [15] Henderson B. and Imbusch G.f. (1989) “Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, Oxford University Press, N.Y., U.S.A.
- [16] Wybourne B.G. (1965) “Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials”, Interscience Publishers, N.Y., U.S.A.

- [17] Miniscalco W.J. (2001) “Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses”, Proceedings “Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded”, Taylor & Francis, MA, U.S.A.
- [18] Malta O.L. “Intensities of 4f-4f Transitions in Glass Materials”, *Quim. Nova*, 26(6) (2003) 889-895.
- [19] Kolavekar S. and Ayachit N.H. “Synthesis of praseodymium trioxide doped lead-boro-tellurite glasses and their optical and physical properties”, *Journal of Materiomics*, 5(3) (2019) 455-462.
- [20] Xiangping P., Yanhua D., Jianxiang W., Yana S., Xiaobei Z., Yi H., Fufei P., Tingyun W. “Improved Fluorescence and Gain Characteristics of Er-Doped Optical Fiber with PbS Nanomaterials Co-Doping”, *Materials*, 15(17) (2022) 6090.
- [21] Mikhail G. B., Željka M. Antić, Katarina V., Miroslav D.D. “Judd-Ofelt Analysis of Eu^{3+} Emission in TiO_2 Anatase Nanoparticles”, *Materials Transitions*, 56(9) (2015) 1416-1418.
- [22] Yves S., Thorsten K., Norbert G. “Laser Application in Dentistry: Irradiation Effects of Nd:YAG 1064nm and Diode 810nm and 980nm in Infected Root Canals—A Literature Overview”, *Special Issue of BioMed Research International*, 2016 (2016) 8421656.
- [23] Nicklas O., R. Krishna M., Stefan K. “Quantum computer hardware based on rare-earth-ion-doped inorganic crystals”, *Optics Communication*, 201 (2002) 71-77.
- [24] Kittel C. (2005) “Introduction to Solid State Physics”, 8th. ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- [25] Asti G. and Solzi M. (1994) “Permanent Magnets”, en “Applied Magnetism”, Richard G., Wright C. D. and Asti G. Edits., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp. 309-375.
- [26] Yusuke H., Takashi N., Takao A.Y. “Curie Temperatures and Modified de Gennes factors of Rare Earth Nitrides”, *Solid State Communications* 151 (2011) 1602-1604.
- [27] Lakshminarayana G., Baki S.O., Kaky K.M., Sayyed M.I., Tekin H.O., Lira A., Kityk I.V., Mahdi M.A. “Investigation of structural, thermal properties and shielding parameters for multicomponent borate glasses for gamma and neutron radiation shielding applications”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471 (2017) 222-237.
- [28] Lakshminarayana G., Baki S.O., Sayyed M.I., Dong M.G., Lira A., Noor A.S.M., Kityk I.V., Mahdi M.A. “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*, 481 (2018) 568-578.

Capítulo 2

Teoría y Metodología Judd-Ofelt

2.1 Introducción

Van Vleck [1] realizó los primeros cálculos para dar una explicación a los perfiles afilados y muy intensos de las bandas de emisión de los iones de TR^{3+} como debidas a transiciones atómicas. Por tanto, Van Vleck propuso que dichas bandas pueden ser debidas a: transiciones de tipo dipolar eléctrico, dipolar magnético y/o a transiciones de tipo cuadrupolar eléctrico ocurriendo entre estados de la configuración $4f$. Van Vleck señala que las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ impulsadas por dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico son permitidas por Regla de Laporte por ser ambos operadores de paridad par. Sin embargo, la contribución por dipolo magnético sólo se verifica para escasas transiciones $4f-4f$ con muy débil participación. 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 fundamentalmente a contribuciones de tipo dipolar eléctrico, las cuales son prohibidas por Regla de Laporte dado que sus estados inicial y final presentan la misma paridad bajo la acción de un operador impar. Van Vleck sostuvo que, las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ de tipo dipolar eléctrico pueden ser permitidas si se considera la acción del campo eléctrico local que genera el entorno químico sobre los electrones $4f$ del ión de TR^{3+} ante la interacción con radiación externa. En consecuencia, Van Vleck dedujo que el campo eléctrico local podría inducir la participación de estados de paridad opuesta en la transición, necesarios para no violentar la Regla de Laporte [2]. La propuesta de Van Vleck sentó las bases de lo que inicialmente se conoció como Teoría del Campo Cristalino [3,4] el cual justifica teóricamente las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ por dipolo eléctrico si se considera la pérdida centrosimétrica del sitio y el acoplamiento vibracional de los iones de TR^{3+} con la matriz. De este modo, las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ podían ser débilmente permitidas.

No fue sino hasta 1962 cuando se estableció la Teoría Judd-Ofelt (JO) [5,6], teoría desarrollada independientemente, por los investigadores George S. Ofelt y Brian R. Judd, siendo exclusivamente útil para caracterizar espectroscópicamente a los iones de TR^{3+} . La Teoría JO brindó finalmente, una explicación a las intensidades y perfiles de banda de las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ desde la perspectiva de una mecánica cuántica más rigurosa basada en el producto de operadores tensoriales y símbolos 3 y 6-j [7-10]. En ambos trabajos se confirma que el mecanismo responsable que impulsa las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ es el dipolo eléctrico del campo eléctrico local intensificado por la acción de radiación externa, con mínima interacción de tipo dipolar magnética, mientras que las contribuciones de tipo cuadrupolo eléctrico son despreciables. La Teoría JO propone un Hamiltoniano constituido por el Hamiltoniano de ión libre desarrollado en la

aproximación de Campo Central (CC) por lo que es un Hamiltoniano de simetría esférica con armónicos esféricos como funciones de onda, y por el potencial eléctrico del entorno químico, considerando equipoblamiento del estado basal del ión y medio isotrópico. De tal manera que, el potencial eléctrico del Hamiltoniano JO acopla los estados impares del grupo de ligandos con los términos pares del Hamiltoniano del ión libre.

Se sabe que la teoría JO es fenomenológica ya que integra información experimental al cálculo de los elementos de matriz y de los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 . Con el Hamiltoniano JO se determinan las expresiones teóricas de los principales parámetros que caracterizan al ión óptico asumiendo equipoblamiento del estado basal, medio isotrópico y que todas las transiciones son radiativas. La primera consideración teórica es satisfecha experimentalmente, si la espectroscopia de absorción se registra a temperatura ambiente. La segunda consideración no se puede satisfacer porque simplemente, algunas transiciones no son observables, sin embargo, tal consideración permite determinar probabilidades de transición radiativa tanto de absorción como de emisión, probabilidades que, a su vez, habilitan el cálculo de la probabilidad de emisión estimulada.

Las expresiones experimentales JO se aplican para transiciones $4f-4f$ tanto para transiciones de absorción como de emisión obtenidas vía los parámetros de intensidad JO.

2.2 Teoría Judd-Ofelt

Debido al apantallamiento de los electrones 4f por capas superiores inertes, el desarrollo del Hamiltoniano JO (H_{4f}) se basa en la aproximación del campo débil y da cuenta de las interacciones internas de los electrones 4f y de la acción del campo ligando (CL) sobre de ellos, asumiendo que todas las transiciones son radiativas.

El H_{4f} consta del Hamiltoniano del ión libre H_{IL} más el potencial del campo ligando V_{CL} introducido como una perturbación a primer orden [11].

$$H_{4f} = H_{IL} + V_{CL} \dots (1)$$

Explícitamente el H_{4f} es:

$$H_{4f} = H_o + H_{e-e} + H_{so} + V_{CL} \dots (2)$$

El primer término de (2), H_o , es el acoplamiento de la energía cinética de los electrones del ión con las interacciones coulombianas entre el total de electrones 4f y la carga positiva del núcleo del ión en la aproximación de CC. El segundo término H_{e-e} corresponde a la fuerza de repulsión coulombiana entre los electrones 4f, mientras que, el tercer término H_{so} informa sobre la interacción espín-orbita de los electrones 4f. Por último, el término V_{CL} corresponde al potencial eléctrico del grupo de los ligandos sobre los electrones 4f. Reiteramos que el H_{4f}

(2) asume medio isotrópico², estado basal del ión equipoblado³ y que la totalidad de las transiciones son radiativas impulsadas por dipolo eléctrico.

La aproximación de Campo Central acopla la energía cinética de todos electrones del ión de TR^{3+} y el efecto que siente un electrón debido a la carga efectiva del núcleo en el Hamiltoniano H_0 . En tanto que, la aproximación Russell-Saunders [12] de acoplamiento intermedio da cuenta de la interacción espín-órbita de los electrones $4f$ para sistemas multielectrónicos por lo que, el Hamiltoniano H_{SO} toma en cuenta, aunque débiles, las contribuciones de tipo dipolar magnético.

El H_{4f} (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 que ya se conocen las funciones de onda de los electrones $4f$, se pueden obtener los valores esperados de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ tanto por dipolo eléctrico como en dipolo magnético. En el proceso del cálculo se obtienen los llamados “elementos de matriz doblemente reducidos” (EMDR) con los símbolos $6j$ para la configuración $4f^N$, los cuales permiten la obtención de los parámetros de intensidad JO, Ω_t con $t = 2, 4$ y 6 . Estos EMDR así como las energías de los niveles Stark, se mantienen invariantes ante cualquier entorno químico. Esta es la razón por la que los EMDR reportados en la literatura para cada nivel Stark de todos iones de TR^{3+} , pueden ser usados tanto para procesos de absorción como para procesos de emisión independientemente de la matriz donde se alojen. Tanto las intensidades calculadas, S_{cal} , como las fuerzas del oscilador cuántico por dipolo eléctrico, f_{cal} , de las transiciones $4f - 4f$, obtenidas con los resultados del H_{4f} (2), se encuentran en función de los EMDR. Como se mencionó anteriormente, las transiciones de absorción $4f - 4f$ de los iones de TR^{3+} son impulsadas básicamente por dipolos eléctricos formados al interior del sitio por acción de la radiación externa la cual también los hace vibrar. Estos dipolos eléctricos se pueden modelar como osciladores cuánticos cuyos desplazamientos son referidos a un punto de equilibrio promedio asumido como estable. Estas oscilaciones dipolares inducen vibraciones en los electrones de las capas más externas del ión de TR^{3+} la cual es transferida a los electrones $4f$ de los iones de TR^{3+} transformando al campo eléctrico que forman el grupo de ligandos, en un campo eléctrico oscilante. En consecuencia, las oscilaciones de las cargas netas de las nubes electrónicas posibilitan la mezcla de estados entre las configuraciones $4f$ y $5d$ que se encuentran solapadas, ver Figura 1 del capítulo 1, por lo que el potencial eléctrico de los sitios debe de ser considerado como una perturbación al campo eléctrico local de los sitios. El grado de interacción vibracional entre los dipolos eléctricos inducidos por el campo

² La naturaleza isotrópica de un sistema asegura que sus propiedades físicas son las mismas en cualquier dirección. Es decir, los materiales isotrópicos mantienen constantes sus propiedades físicas independientemente de la orientación de seguimiento, también son llamados materiales isotropos.

³ La “equipoblación” asumida del estado basal $4f$ es condición necesaria en el H_{4f} (1) para poder considerar igualdad de probabilidades de transición de absorción de los electrones $4f$.

eléctrico oscilante de los ligandos y la pérdida de centrosimetría de los sitios⁴, definen las intensidades de las bandas de absorción, por lo que su cuantificación se obtiene con las fuerzas del oscilador básicamente de tipo dipolar eléctrico. Por tanto, estas fuerzas del oscilador dipolar eléctrico son fuertemente dependientes del entorno químico de los iones de TR³⁺. Mientras que, las “fuerzas del oscilador dipolar magnético”, f_{dm} , dependen solamente del acoplamiento entre los momentos angulares de espín y orbital de los electrones $4f$ por lo que son independientes del grupo de ligandos.

Las expresiones correspondientes a los parámetros radiativos experimentales a partir de los derivados del H_{4f} (2), son también reportados en la literatura considerando el área de las bandas de absorción registradas, el índice de refracción, y la concentración final de iones de TR³⁺. En base a la Teoría JO, los parámetros de intensidad JO, Ω_i , con los cuales se pueden determinar los principales parámetros radiativos de absorción y emisión de los iones de TR³⁺, se obtienen al ajustar las intensidades de absorción observadas (S_{exp}) con los cuadrados de los EMDR por el método de mínimos cuadrados, siendo éste el procedimiento que seguido en la presente tesis. Otro punto muy importante, es saber que el ajuste JO también se puede realizar entre las fuerzas del oscilador de absorción observadas (f_{exp}) y los EMDR. Tanto las S_{exp} como las f_{exp} pueden contener las contribuciones de tipo dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. Como la contribución de cuadrupolar eléctrica es casi nula, sólo podría considerarse la contribución dipolar magnética a las transiciones $4f-4f$. Ya que el H_{4f} (2) se asume sólo para contribuciones de tipo dipolar eléctrica, entonces, si por reglas de selección existe la posibilidad de contribución dipolar magnética, S_{dm} y f_{dm} , a alguna transición de absorción o emisión, ésta debe ser sustraída de la S_{exp} o de la f_{exp} .

Los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , brindan información sobre las propiedades estructurales del campo ligando (TR³⁺-O) de las cuales dependen las propiedades ópticas de los iones de TR³⁺.

El parámetro Ω_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, Ω_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 Ω_4 continúa relacionado con el parámetro Ω_6 , estimando conjuntamente, el grado de rigidez del medio que aloja a los iones de TR³⁺. Es preciso comentar que, la propiedad estructural del parámetro Ω_4 no se ha establecido de manera aislada, aunque se sabe tiene relación con el grado de rigidez del medio.

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO, es posible calcular los principales parámetros espectroscópicos de absorción y de emisión: intensidad teórica de la transición

⁴ En Estado Sólido, el rompimiento de la degeneración del estado basal del ión es efecto de una baja simetría de la estructura del sitio [13].

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 (β_{rad}), vidas medias radiativas (τ_{rad}), y eficiencia cuántica del nivel emisor láser del ión ópticamente activo (η) una vez obtenida la vida media experimental (τ_{exp}).

2.3 Métodos y Materiales

Metodología Judd-Ofelt

La metodología JO es el conjunto de expresiones que incorporan los resultados experimentales basados en los parámetros de intensidad JO obtenidos mediante el ajuste JO, ver **Anexo A**, y del análisis de los espectros de absorción y emisión para la caracterización espectroscópica exclusivamente para los iones de TR³⁺.

2.3.1 Parámetros Espectroscópicos de Absorción

Todas las expresiones de la metodología JO que sean etiquetadas como “*cal*” se atribuyen a las contribuciones por dipolo eléctrico de las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$.

Una vez identificadas las bandas desplegadas en el espectro de absorción de los iones de TR³⁺ asociadas con las transiciones $4f-4f$, se cuantifica su intensidad experimental S_{exp} (cm^2) con la expresión [14]:

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

donde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-27} \text{ ergs/s}$), c es la velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$), e es la carga del electrón en unidades esu ($4.083 \times 10^{-10} \text{ esu}$), N es la concentración de iones TR³⁺ ($iones/cm^3$) la cual se determina a partir de su participación del reactivo en porcentaje molar y de la densidad del compuesto, λ es la longitud de onda (pico o baricentro) de la transición en cm , y $2J + 1$ es la multiplicidad del estado basal del ión (número de proyecciones M_J o número de posibles desdoblamientos hiperfinos). El factor de corrección por contribución dipolar eléctrica del campo ligando χ_{de} considerando medio isotrópico, se obtiene con la expresión [15]:

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

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

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

donde x es la trayectoria óptica recorrida por el haz de bombeo en el material comúnmente asignada al espesor de la muestra.

La intensidad calculada S_{cal} (cm^2) de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico se obtiene con la expresión [15]:

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

donde e es la carga del electrón en unidades esu , Ω_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, 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 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 considerando funciones de onda armónicos esféricos del Hamiltoniano H_{4f} (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 Dy^{3+} en el presente trabajo, son los tabulados en la referencia [16].

La fuerza del oscilador experimental f_{exp} (cm^2) de cada transición de absorción observada se calcula con la expresión [15]:

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

donde m es la masa del electrón ($9.11 \times 10^{-28} gr$), N es la concentración de iones (iones/ cm^3), y α_f es el factor de estructura fina con valor de $\sim 1/137$ [17].

La fuerza del oscilador dipolar eléctrico, f_{cal} (cm^2) se determina con la expresión [15]:

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

Aunque débiles y escasas, las fuerzas del oscilador dipolar magnético deben de considerarse si se satisfacen las siguientes reglas de selección para una transición $J \rightarrow J'$ [18]:

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

Las fuerzas del oscilador son fuertemente dependientes del campo ligando.

La intensidad de transición por contribución dipolar magnética S_{dm} (cm^2) es obtenida con la relación [15]:

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

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 [18]:

La fuerza del oscilador por dipolo magnético f_{dm} (cm^2) de la transición se obtiene con la expresión [15]:

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

donde χ_{dm} es la corrección al índice de refracción n por contribución dipolar magnética del campo ligando. El parámetro espectroscópico χ_{dm} para transiciones de absorción considerando un material isotrópico es [15]:

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

En tanto que, para transiciones de emisión es:

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

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 [19].

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 por contribución dipolar eléctrica. Por tanto, 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 bien, 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). Por tanto, la contribución dipolar magnética (10) y (11) que pudiera estar involucrada en una transición $J \rightarrow J'$, debe ser sustraída de la intensidad experimental S_{exp} (3) y la fuerza del oscilador experimental f_{exp} (7) respectivamente, puesto que ambos parámetros la pudieran contener implícitamente.

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

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

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: Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 .

2.3.2 Parámetros espectroscópicos de emisión

Con los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se determinan los principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de 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 [14]:

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

donde la λ es longitud de onda de la transición de decaimiento calculada preferencialmente, con la longitud de onda pico. 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 [14]:

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

con ϵ_0 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) [15]:

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

El coeficiente de distribución de fluorescencia radiativa β_{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 [14]:

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

La vida media estimada por JO o vida media radiativa τ_{rad} (s) del nivel emisor J , es el tiempo de permanencia de 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 [15]:

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

Como el Hamiltoniano H_{4f} (2) asume que todas las transiciones entre estados electrónicos (niveles Stark) del ión son radiativas, la vida media radiativa τ_{rad} (19) no refiere disipación de energía de bombeo. En realidad, siempre están presentes factores no radiativos que disipan la energía de bombeo: desexcitación multifonónica, aniquilación o “blanqueo” de la fluorescencia por concentración de saturación de iones, migración de energía por transferencia de energía entre iones ópticamente activos, fuerte acomplamiento vibracional ión-red y alta producción de infrarrojos provenientes del grupo de hidróxilos OH^- . Descartando una concentración de saturación de iones de TR^{3+} y la producción de infrarrojos por el grupo de hidroxilos, la aniquilación o “blanqueo” de la fluorescencia es inducida mayoritariamente por los modos vibracionales presentes en las colindancias de los niveles J y J' en condiciones de termalización⁵. Por tanto, en una transición no radiativa se producen cuantos de energía vibracional o fonones. En caso de que el intervalo de energía entre niveles Stark sea muy reducido, se dice que los niveles J y J' se encuentran en equilibrio térmico. Si varios niveles electrónicos son consecutivos y de gaps muy pequeños, se promueve una cascada de decaimientos fonónicos mejor conocida como relajamiento multifonónico (generación en cascada de fonones). Contrariamente, si la transición ocurriera de manera inversa entre niveles termalizados, la promoción de electrones hacia niveles electrónicos superiores conduciría al fenómeno del enfriamiento óptico mediante la absorción de energía vibracional (aniquilación de fonones) [13].

Dado que la vida media experimental (τ_{exp}) contiene información sobre la ocurrencia de decaimientos radiativos y no radiativos desde niveles excitados hacia niveles inferiores, la eficiencia cuántica η del nivel emisor J , se calcula como el cociente de su vida media experimental (τ_{exp}) entre su vida media radiativa (τ_{rad}) [15]:

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

⁵ La termalización se debe a la presencia de un continuo de modos vibracionales cuando la proximidad entre niveles electrónicos está presente. Como resultado, el decaimiento entre niveles muy próximos es no radiativo.

Bibliografía

- [1] Van Vleck J.H. “The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids” Research Laboratory of Physics, (1936) 67-79.
- [2] Laporte O. and Meggers W.F. “Some rules of spectral structure”, Journal of the Optical Society of America, 11 (1925) 459-463.
- [3] William G. and Schlapp R. “The Influence of Crystalline field on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd”, Phys. Rev. 41 (1932) 194.
- [4] Frank A. “The Effect of Crystalline field on the Magnetic Susceptibilities of Sm^{3+} and Eu^{3+} , and the Heat Capacity of Sm^{3+} ”, Phys Rev. 48 (1935) 765.
- [5] Judd B.R. “Lawrence Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions” Lawrence Berkeley National Laboratory, 127 (1962) 750-761.
- [6] Ofelt, G.S., “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions” J. Chem. Phys., 37 (1962) 511-520.
- [7] Racah G. “Theory of Complex Spectra I”, The Hebrew University, 61 (1942) 186-197.
- [8] Racah G. “Theory of Complex Spectra II”, The Hebrew University, 62 (1942) 438-462.
- [9] Racah G. “Theory of Complex Spectra III”, The Hebrew University, 63 (1943) 367-382.
- [10] Racah G. “Theory of Complex Spectra IV”, The Hebrew University, 76 (1949) 1352-1365.
- [11] Walsh B.M. (2006) “Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices”, en “Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing” 403-410, Di Bartolo B. and Forte O. Edits. Springer, Dordrecht, Netherlands.
- [12] Peacock R.D. (1974) “The intensities of lanthanide f-f transitions”, en “Rare Earths. Structure and Bonding, Vol. 22, Springer, Berlin-Heidelberg, Alemania, 83-122.
- [13] Kittel C. (1975) “Introducción a la Física del Estado Sólido”, 2ª ed., Editorial Reverté, Barcelona-Bogotá- Buenos Aires- Caracas-México.
- [14] Sardar D., “Spectroscopic Properties of Nd^{3+} in CaF_2 ”, Phys. Stat. Sol., 136 (1993) 555.
- [15] Amin J., Dussardier B., Schweizer T. and Hempstead M., “Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate”, Journal of luminescence, 69 (1996) 17-26.
- [16] Jayasankar C.K. and Rukmini E., “Spectroscopic investigations of Dy^{3+} ions in borosulphate glasses”, Physica B, 240 (1997) 273-288.
- [17] Jackson J.D. (1999) “Classical electrodynamics”, 3rd ed., Wiley, USA.

[18] Carnall W.T., Fields P.R. and Wybourne B.G. “Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} ”, Chem. Phys., 42(11) (1965) 3797-3806.

[19] Tanabe S., “Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass”, Journal of non-crystalline solids, 259 (1999) 1-9.

Capítulo 3

Sólidos cristalinos y amorfos

3.1 Introducción

La estructura y el diseño de los materiales en el área multidisciplinaria de la ciencia de materiales, contribuye en gran medida a la tecnología moderna. En tecnología fotónica, los iones de TR^{3+} se destacan por sus propiedades radiativas las cuales dependen de las propiedades estructurales del material en el que se encuentran inmersos (material anfitrión). Los procesos espectroscópicos de absorción y emisión de los iones de TR^{3+} se reducen por los procesos no radiativos generados en las matrices sólidas anfitrionas. En específico, en las matrices sólidas de naturaleza amorfa a diferencia de las cristalinas, el ancho de banda de las absorciones y emisiones de los iones de TR^{3+} que se encuentran inmersos en ellas, se despliega más extendido debido a la participación de diferentes modos de vibración generados por un gran número de sitios no equivalentes⁶. Como se sabe, un ancho de banda amplio favorece la amplificación óptica paramétrica y la acción láser de alta energía de los iones de TR^{3+} en los sólidos amorfos cuando las bandas de emisión son transformadas al espacio de frecuencias. Si bien, esta variedad estructural que ofrecen los materiales amorfos hace más eficiente tanto el proceso de absorción de los iones de TR^{3+} como la mezcla de estados de paridad opuesta que habilita las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$, la fluorescencia se ve empobrecida ya que la presencia de múltiples estados fonónicos⁷ adyacentes a los estados electrónicos del ión óptico, favorecen los decaimientos multifonónicos que aniquilan el proceso radiativo. Debido a que las propiedades físicas dependen de la naturaleza química de sus componentes, se continúan explorando diversas composiciones para la síntesis de matrices capaces de inducir grandes anchos de banda de emisión fluorescente con baja producción de fonones. Por tanto, es necesario conocer las características estructurales que distinguen a los medios sólidos cristalinos de los amorfos,

⁶ Los sitios no equivalentes son sitios con diferente estructura o disposición molecular.

⁷ El fonón es el cuanto de energía vibracional en los sólidos generado por compensación en un proceso de transferencia de energía fotónica a calórica. En particular, los fonones ópticos se producen ante interacción con radiación en el rango óptico presentando energías vibracionales resonantes con las energías de los niveles electrónicos del ión óptico.

así como las diferentes formas en que se agrupan y distribuyen los átomos y moléculas en esos materiales.

Al final del presente capítulo, se describen la composición y las propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas, en particular, como información fundamental para la comprensión y análisis de la luminiscencia de los iones de Dy^{3+} tema central de la presente tesis.

3.2 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos

En general, las propiedades físicas de los materiales dependen de su estructura atómica o molecular. En los materiales sólidos, las moléculas ocupan una posición estable con escasa libertad de movimiento clasificándose en dos grandes grupos: sólidos cristalinos y sólidos amorfos, mismos que a su vez, se diferencian por el tipo de enlace, configuración espacial y distribución molecular.

Los sólidos cristalinos son más estables en comparación con los sólidos amorfos, esto porque sus átomos, moléculas, o iones están empaquetadas ordenadamente formando estructuras cíclicas, por lo que es posible analizar al sólido considerando 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. Estas celdas unitarias tridimensionales promueven la red cristalina. Cada agrupamiento molecular es una unidad estructural tridimensional descrita por vectores base a , b , y c , y los ángulos α , β y γ [1] denominados parámetros de red. Existen siete tipos de celdas unitarias para especificar todas las redes tridimensionales: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cubica, trigonal y hexagonal. En la **Figura 1** se muestran las 14 formas estructurales de las celdas unitarias que forman las redes cristalinas conocidas como Redes de Bravais [2], las cuales atienden a posibles simetrías de la configuración molecular respecto a puntos, aristas o planos. Un cristal puede presentar más de un tipo de celda unitaria, pero está formado por una celda unitaria dominante que asegura un arreglo reticular ordenado.

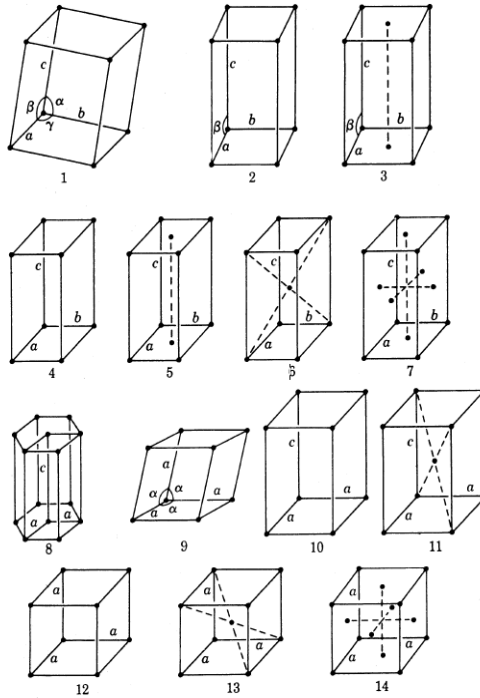


Figura 1. Redes de Bravais [2]

Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de Van der Wals, puentes de hidrógeno o una combinación de todas ellas. En particular, de acuerdo al tipo de enlace, los sólidos muestran diferentes propiedades físicas y químicas. 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 red [3]. A continuación, se listan diferentes cristales en base al tipo de enlace [4]:

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

Como consecuencia del ordenamiento molecular de los sólidos cristalinos, la interacción con radiación externa es anisotrópica.

Los sitios⁸ se encuentran asociados a una celda unitaria correspondiente a algunas de las redes de Bravais, que no necesariamente es la celda mayoritaria. 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. Una alta simetría de los sitios promueve la degeneración de su estado basal por lo que, 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. Esta pérdida de centrosimetría de los sitios es debida a los diferentes tamaños de los iones componentes los cuales generan un campo eléctrico que experimenta el ión de TR^{3+} , diferente al del resto de las moléculas que componen la matriz. La misma incorporación del ión óptico a una molécula del sólido, contribuye a esta deformación estructural que aleja al sitio de la simetría de la celda unitaria mayoritaria de Bravais que define la estructura molecular cristalina de la matriz anfitriona. La deformación es aún más pronunciada por las vibraciones de la red debidas a interacción con radiación externa. En ese escenario, el campo eléctrico local del entorno químico al ión de TR^{3+} , se torna oscilante induciendo una mezcla de estados de paridad opuesta ($4f-5d$) que habilita las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$. No obstante, la mezcla de estados $4f-5d$ es baja en los sólidos cristalinos en comparación con los sólidos amorfos, debido a la contribución de un menor número de canales fonónicos coadyuvantes ya que, debido a su ordenamiento molecular, prevalece en el cristal prácticamente un único modo vibracional.

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, esto se conoce como sólido amorfo. Los sólidos amorfos presentan una infinidad de arreglos

⁸ Recordemos que los sitios son aquellas moléculas que contienen al ión óptico.

estructurales causando la pérdida de periodicidad en la disposición espacial de las moléculas componentes. Precisamente, debido a este desordenamiento molecular que presentan los sólidos amorfos, es que son isotrópicos en promedio ante radiación externa.

Se sabe que la estructura más estable de una molécula se determina por el número de enlaces permitidos para un átomo o ión de interés con otros iones, átomos o moléculas, conocido como número de coordinación. En consecuencia, el número de coordinación define si el empaquetamiento molecular presenta una estructura espacial o plana y la disposición periódica o no periódica de las celdas. Las moléculas que generan el sólido amorfo se forman con un escaso número de enlaces, por ello, los ángulos 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 (oblicua, cuadrada, hexagonal, rectangular primitiva y rectangular centrada) [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. En particular, la presencia de múltiples sitios no equivalentes con severa pérdida centrosimétrica, intensifica las propiedades ópticas no lineales de los iones de TR^{3+} en este tipo de matrices amorfas como vidrios, cerámicas y polímeros.

Como ya se ha mencionado, cuando un mismo tipo de sitio predomina en el material, las bandas luminiscentes de los iones de TR^{3+} se presentan angostas, perfil que define una matriz cristalina ya que predomina un solo modo de vibración. Por el contrario, como en las matrices amorfas se presentan sitios de configuración molecular diferentes, las bandas luminiscentes de los iones de TR^{3+} despliegan anchos de banda más extendidos debido a la contribución de diversos modos vibracionales. Por tanto, ya que en los sólidos amorfos dopados con iones de TR^{3+} coexisten múltiples sitios no equivalentes, la absorción de radiación de bombeo es más eficiente, no obstante, 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+} por disipación de energía fotónica [5].

En particular, los vidrios son sólidos amorfos que se obtienen mediante el sobreenfriamiento de masas fundidas a altas temperaturas. Por tanto, en el procesamiento de un vidrio, se evita

la cristalización atendiendo a la velocidad a la que se puede producir el sobreenfriamiento. Específicamente, la velocidad de sobreenfriamiento 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 moléculas formadoras de vidrio como el SiO_2 , GeO o B_2O_3 formando composiciones químicas simples, moléculas inorgánicas y orgánicas complejas, mezcla de sales y aleaciones, de naturaleza molecular covalente, iónica, metálica, o por promoción de puentes de hidrógeno [7].

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 [8]. Al comparar las propiedades mecánicas de los vidrios con aquéllas 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 en los vidrios como los sólidos cristalinos formados por las mismas unidades estructurales en diferentes cantidades, 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 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 a diferencia de los cristales, aunque manteniendo una distribución estadísticamente uniforme de las diferentes celdas componentes impuesta por las condiciones de estabilidad de los enlaces interatómicos. En el caso del silicio (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

asimetría junto con la naturaleza isotrópica⁹ de los materiales amorfos como el vidrio, la responsable de favorecer la producción de fluorescencia de los iones de TR^{3+} .

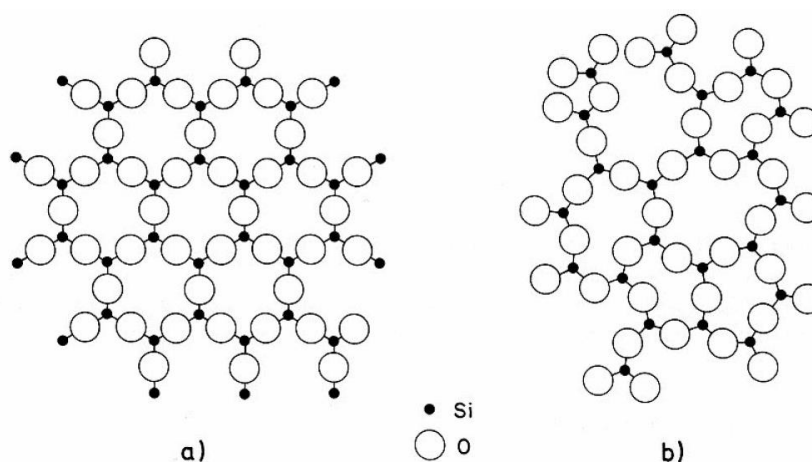


Figura 2. Estructura de SiO_2 según Zachariasen. a) Red con una orientación periódica, que corresponde al silicio en fase cristalina. b) Red al azar del silicio en fase vítrea [9].

Zachariasen estableció reglas para los óxidos formadores de vidrio a partir del trabajo realizado por V.M. Goldschmidt [10] 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 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 a aquella 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.

En conclusión y de acuerdo con Zachariasen, considerando a los átomos de oxígeno como aniones y los átomos A como cationes en los óxidos de fórmula general A_mO_n , es la manera más conveniente para la descripción de todo cristal o vidrio, como una red de poliedros de oxígeno, con la diferencia relevante de que la distribución y número de estas estructuras es diferente para cada medio.

⁹ Se sabe que un medio es isotrópico cuando el índice de refracción (n) se mantiene constante para cualquier dirección de incidencia y posterior transmisión de la radiación de bombeo, entre otras interacciones.

Leyes de Zachariasen:

- Un átomo de oxígeno está ligado a no más de dos átomos formadores de vidrio.
- El número de coordinación de un átomo formador de vidrios es pequeño.
- Los poliedros de oxígeno comparten esquinas con otros, pero no bordes o caras.
- Los poliedros están unidos en una red tridimensional.
- Al menos tres vértices de cada poliedro se comparten con otros poliedros.

Entre los iones que cumplen las leyes de Zachariasen como formadores de vidrio, se destacan el silicio (Si), el germanio (Ge) y el boro (B).

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 mayor 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 boratos basados en dióxido de boro (B_2O_3), han sido ampliamente estudiados. Las aplicaciones tecnológicas de los medios boratos han sido obtenidas combinando el B_2O_3 principalmente con SiO_2 . Se ha reportado que el B_2O_3 tiende a formar vidrio por sí solo, sin requerir la aplicación de alta temperatura o enfriamiento lento para formar el compuesto borato. En cambio, para alcanzar la cristalización, las moléculas de B_2O_3 deben someterse a altas presiones [6].

J. Krogh-Moe [11] estableció que la mayor parte de los átomos de boro están unidos a tres oxígenos formando pirámides trigonales BO_3 . Sin embargo, el desarrollo de sus estudios evidenció que los grupos boroxol son formados por diversas coordinaciones triangulares BO_3 distribuidas al azar. La **Figura 3** muestra una coordinación de tres unidades BO_3 .

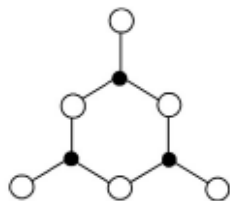


Figura 3. Representación estructural del grupo boroxol $[B_2O_3]^{3-}$ ($\bullet = B$) ($\circ = O$). Figura tomada de la referencia [12].

Por tanto, el anillo de boroxol, que consta de tres unidades BO_3 en disposición hexagonal de seis enlaces B-O, es también un componente principal de la estructura de vidrio. Con base en estudios cinéticos por difracción de rayos X (DRX), se encontró que la posible energía de estabilización de la unidad de boroxol es de 11.8 kcal. Concretamente, la estructura del vidrio basado en óxido de borato, B_2O_3 , está compuesta de proporciones significativas de unidades de boroxol conectadas por diversas coordinaciones, a través de unidades BO_3 simples.

Para que el vidrio de boro logre una vitrificación más estable, es necesario adicionar algún metal alcalino en forma de óxido (M_2O) para la transformación de las unidades trigonales BO_3 a unidades tetragonales BO_4 , $BO_3 \rightarrow BO_4$, como consecuencia de enlazar a la unidad BO_3 con un oxígeno no puentado (NBO, non bridged oxygens, por sus siglas en inglés) del óxido alcalino [13]. De tal manera que, el nivel máximo de vitrificación es logrado hasta la adición de $\sim 30\%$ mol. de M_2O (para el Na_2O se considera hasta un 17% mol. [14], por encima del cual, la red vítrea comienza a debilitarse. Para mayor claridad, existe una concentración máxima del óxido alcalino a partir del cual, la formación de unidades tetragonales BO_4 en el compuesto $B_2O_3 - M_2O$ comienza a disminuir. Para concentraciones mayores de M_2O , la cantidad de unidades trigonales BO_3 comienza a incrementarse, $BO_4 \rightarrow BO_3$. Este hecho se conoce como anomalía bórica [15]. Las **Figuras 4 (a)** y **(b)**, ilustran los dos posibles enlaces de las unidades BO_3 del compuesto B_2O_3 , con las unidades del óxido alcalino M_2O [13]. Ambas posibilidades compiten en función de la concentración del óxido alcalino M_2O infiriéndose que, una concentración mayor de unidades BO_4 respecto a las unidades BO_3 , indica que la estructura del vidrio se torna más compacta con tendencia a una cristalización. Contrariamente, una concentración mayor de unidades BO_3 respecto a las unidades BO_4 , indica que la estructura del vidrio se torna más abierta debido al incremento de NBOs fortaleciéndose la vitrificación.

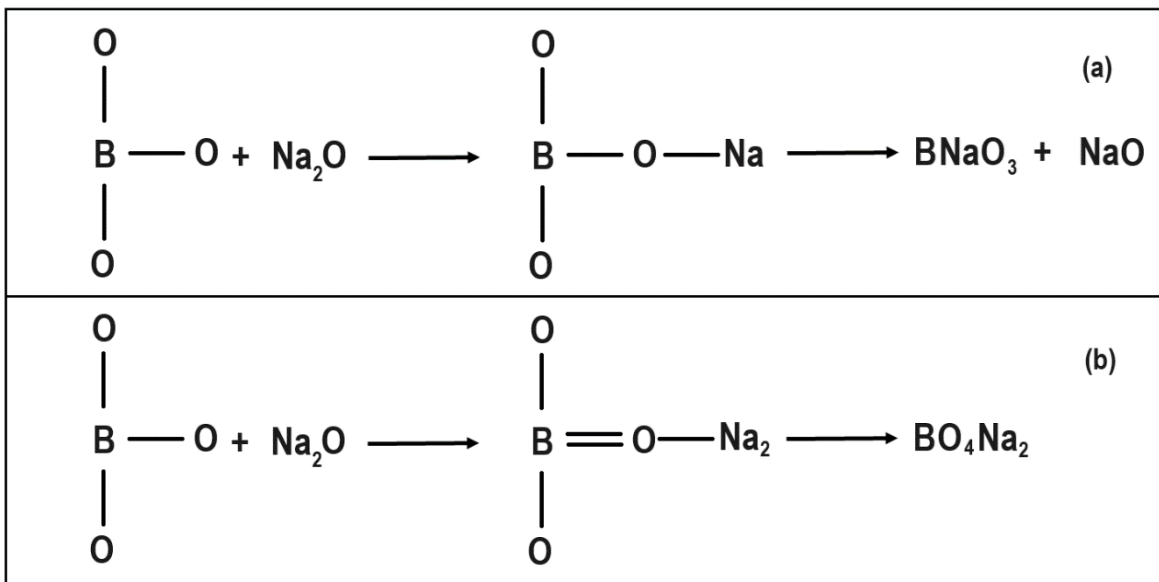


Figura 4 (a) Enlace de BO_3 con Na_2O por medio de un ión de Na dejando una molécula NaO con un oxígeno sin puentear. (b) Enlace de BO_3 con Na_2O por medio del oxígeno no puentead del óxido metálico.

En consecuencia, las propiedades físicas de los vidrios boratos cambian dependiendo del contenido del óxido alcalino M_2O en los vidrios boratos. Es por ello por lo que, al óxido alcalino se le denomina comúnmente, como óxido modificador estructural de red.

En particular, los vidrios boratos dopados con TR^{3+} han sido de gran interés, ya que presentan alta solubilidad de iones de TR^{3+} , alta transparencia, estabilidad térmica y baja temperatura de fusión [16].

3.5.2 Vidrios teluritas

Existen óxidos formadores de vidrio, óxidos modificadores estructurales de red, y óxidos intermedios o condicionadores de formación vítrea. Los dos últimos forman vidrio sólo cuando se incorporan en la estructura de red junto con los óxidos formadores de vidrio y/o los óxidos modificadores estructurales. El dióxido de telurio (TeO_2) se considera un formador de vidrio intermedio [17] ya que la unidad estructural de telurio tiende a cristalizar. No obstante, cuando el TeO_2 es mezclado con metales de transición o con formadores vítreos como el óxido de boro (B_2O_3), se logra la vitrificación. Los vidrios basados en dióxido de telurio TeO_2 , presentan alto punto de fusión, buena estabilidad térmica, baja energía fonónica entre los 700 y 800 cm^{-1} , y alto índice de refracción. Actualmente, los vidrios basados en

dióxido de telurio (TeO_2), son materiales de alta demanda para aplicaciones fotónicas como fibra en comunicación óptica y láseres de conversación ascendente.

3.5.3 Vidrios boroteluritas

Presentadas las características y propiedades físicas y químicas de los vidrios boratos y teluritas, podemos concluir que, los vidrios boroteluritas presentan un balance químico muy adecuado que promueve en el vidrio: baja energía fonónica, alta estabilidad térmica, durabilidad química y síntesis relativamente sencilla. Sin embargo, al adicionar a los vidrios boroteluritas un metal como el Magnesio (Mg) en forma de óxido, es factible que se formen agrupaciones cristalinas muy localizadas que puedan intensificar la luminiscencia de los iones de TR^{3+} y, en particular, la eficiencia láser como se ha reportado para iones de Nd^{3+} [18].

Bibliografía

- [1] McKelvey J. P. (1991) “Física del Estado Sólido y Semiconductores”, LIMUSA, México.
- [2] Kittel C. (1975) “Introducción a la Física del Estado Sólido”, 2ª ed., Editorial Reverté, Barcelona-Bogotá- Buenos Aires- Caracas-México.
- [3] Chang R. (2010) “Química”, McGraw-Hill, México
- [4] Ling S.J., Sanny J. and Moebs W. (2021) “Física Universitaria volumen 3”, OpenStax Houston, Texas.
- [5] Stachurski Z. H., (2015) “Fundamentals of Amorphous Solids: Structure and Properties”, Higher Education Press Wiley-vch, Germany.
- [6] Rao K.J. (2002) “Structural Chemistry of Glasses”, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, India.
- [7] Weber M.J. “Laser Spectroscopy of Solids”, Topics in Applied Physics, 49 (1981) 189-239.
- [8] Zachariassen W. “The atomic arrangement in glass”, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841-3851.
- [9] Fernández J.M. (2003) “El vidrio”, España: Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, España.
- [10] Goldschmidt V. M. (1926) “Geochemische Verteilungsgesetze der Element VIII” In Kommission bei J. Dybwad, Michigan USA.
- [11] Fajans K. and Stephen W.B. “Properties and Structures of Vitreous and Crystalline Boron Oxid” Journal of the American Chemical Society, 74 (1952) 2761-2768.
- [12] Varshneya A.K. (1994) “Fundamentals of Inorganic Glasses”, Academic Press Inc., Boston-San Diego-New York-London-Sydney-Tokyo-Toronto.
- [13] Slim H.A. “Composition Effect on Some Physical Properties and FTIR Spectral of Aluminio-Borate Glasses Containing Lithium, Sodium, Potassium and Barium Oxides”, Egypt.J. Solids, Vol.29 (2006) 293-302.

- [14] Arribas S.J., García C.O., Coca P.J. (1981) “Jornadas Científicas Sobre Anomalía y Vidrio”, Universidad de Oviedo, España.
- [15] Uhlmann D.R. and Shaw R.R. “The Thermal Expansion of Alkali Borate Glasses and The Boric Oxide Anomaly” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1 (1969) 347-359.
- [16] Zang X.M., Li D.S., Pun E.Y. and Lin H., “Dy³⁺ doped borate glasses for laser illumination” *Optical Materials Express*, 7, nº 6, (2017) 2040-2054.
- [17] El-Mallawany R. “Structural Interpretations on tellurite glasses” *Materials Chemistry and Physics*, 63 (2000) 109–115.
- [18] Bisbrouck N., Bertani M., Angeli F., Charpentier T., Ligny D., Delaye J., Gin S. and Micoulant M. “Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 104 (2021) 4518-4536.

Capítulo 4

Equipos y técnicas espectroscópicas

4.1 Introducción

El estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia que induce los procesos de absorción y emisión de energía radiante, se le conoce como espectroscopía. La espectroscopía se emplea en múltiples áreas del conocimiento humano con diversas técnicas y equipos espectroscópicos, ya que cada material se distingue de manera inequívoca de todos los demás, a partir de sus muy específicas propiedades espectrales de acuerdo con su respuesta energética (radiofrecuencia, microondas, óptica, UV, gamma). Las propiedades físicas y químicas de los materiales luminiscentes dependen fundamentalmente de su composición, estructura y transiciones electrónicas del ión óptico, tales propiedades pueden ser determinadas analizando los espectros generados por equipos como el espectrofotómetro, 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 espectroscopías básicas que, en conjunto, se conocen como espectroscopía luminiscente: espectroscopía de absorción, espectroscopía de excitación y espectroscopía de emisión dentro de la región UV-Vis-CIR.

4.2 Absorción

Para la caracterización espectroscópica usando la Teoría Judd-Ofelt (JO) de materiales dopados con iones de TR^{3+} , es fundamental la espectroscopía de absorción la cual consiste en incidir luz blanca de cierta potencia sobre el material a analizar. El haz incidente contiene fotones de diversas longitudes de onda por lo que sólo unos cuantos excitarán a los iones ópticamente activos que encuentren en su trayectoria y cuyas longitudes de onda sean resonantes con las energías de los niveles electrónicos propios del sistema cuántico [1].

El coeficiente de absorción óptica (CAO), $\alpha(\lambda)$, para una muestra de espesor x está dado por la ley de Beer – Lambert [2] verificada para cualquier proceso de absorción de radiación dependiendo de la región espectral de interés:

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

donde α depende la longitud de onda, es definido como:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303}{x} D.O. \quad (cm^{-1}) \dots (2)$$

El término *D.O.* es la densidad óptica o absorbancia de la radiación de bombeo (cantidad de fotones absorbidos por el material) como la registra el equipo espectroscópico llamado espectrofotómetro. I_0 es la intensidad inicial 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 de la muestra. Como se puede inferir, el coeficiente de absorción óptica α 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 espectroscopía de absorción se registra, en general, con el equipo llamado espectrofotómetro el cual consta de una fuente de excitación (lámparas emisoras de luz blanca) que atraviesa un prisma, acto seguido el haz ingresa a un monocromador equipado con rendijas constituyendo la sección óptica del equipo que selecciona longitudes de onda. De esta manera inciden sobre la muestra en forma secuencial longitudes de onda provenientes de la sección óptica, de manera que sólo algunas de ellas son absorbidas por el material. Dicho barrido espectral de longitudes de onda es registrado por un detector el cual permite definir el espectro de absorción del material mediante una interfase y un tubo fotomultiplicador, ver **Figura 1**, que consiste en bandas atribuidas a las posibles transiciones del ión óptico.

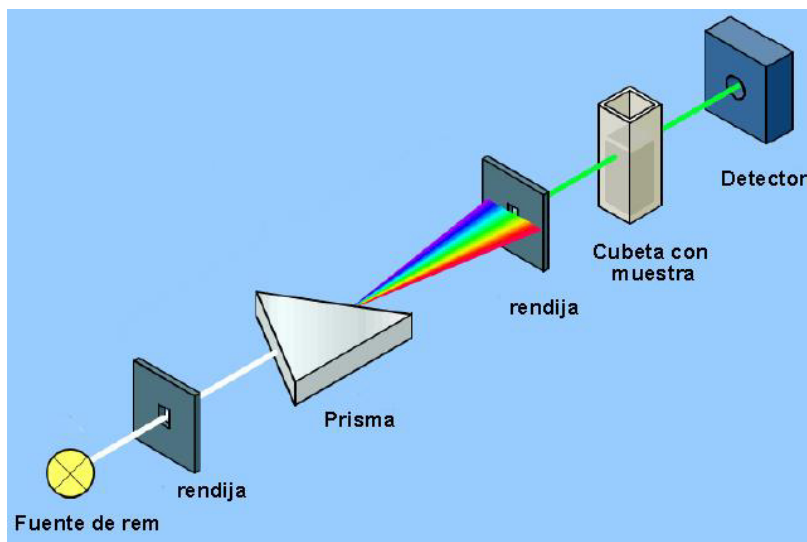


Figura 1: Estructura interna de un espectrofotómetro de absorción de haz sencillo, figura tomada de la red: [3]

El espectro de absorción óptica se obtiene al colocar la muestra en la línea de paso del haz de luz de las lámparas de bombeo 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:

$$DO(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots (3)$$

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

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

De acuerdo a la relación (3), es preferible emplear un espectrofotómetro de doble haz como el mostrado en la **Figura 2**, que cuenta con un haz de referencia I_0 registrado simultáneamente a la intensidad de la luz transmitida I , y no atender a procesos analíticos para determinar la atenuación del haz transmitido en un espectrofotómetro de un solo haz.

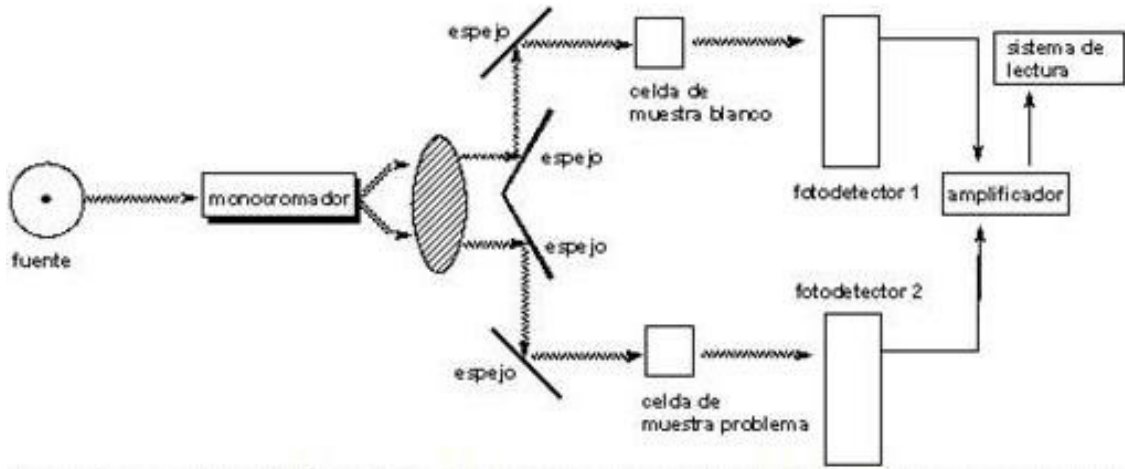


Figura 2: estructura interna de un espectrofotómetro de doble haz, figura tomada de la red: [4]

4.3 Emisión y excitación

La espectroscopía de emisión es un proceso de medición de los decaimientos radiativos del ión ópticamente activo después de la excitación. La espectroscopía de emisión consiste en excitar a los iones ópticos presentes en las muestras, con una fuente de bombeo a una longitud de onda resonante con alguno de los niveles electrónicos del sistema, por tanto, cada ión emite radiación proveniente de posibles transiciones de decaimiento. El espectro de emisión despliega las bandas asociadas a las transiciones de relajamiento características del ión [1].

En tanto que, la espectroscopía de excitación permite identificar los niveles electrónicos responsables de una emisión en particular o de un conjunto de emisiones, desplegando un barrido en zona espectral de mayor energía monitoreando una longitud de onda de emisión específica.

Ambas espectroscopías luminiscentes se registran con luz láser como fuente de excitación, sin embargo, el espectrofluorímetro es un equipo que permite el registro de luminiscencia usando lámparas de luz PUV-VIS-CIR potentes. La diferencia entre la espectroscopía láser y la espectroscopía realizada con el espectrofluorímetro, es que las lámparas del espectrofluorímetro son de mucha menor potencia que el láser, por lo que su uso se limita a la luminiscencia de aquéllos iones de TR^{3+} que emiten completamente en el visible.

El espectrofluorímetro cuenta con dos monocromadores: monocromador de excitación y monocromador de emisión. Ambos monocromadores pueden seleccionar un rango espectral específico o una longitud de onda específica. Si se fija una longitud de onda en el monocromador de excitación, debemos de seleccionar un rango espectral de captura de emisiones resultantes a energías más bajas (\rightarrow). O bien, si se fija una longitud de onda de alguna emisión en particular, el monocromador de excitación puede realizar un barrido espectral para detectar las transiciones responsables de esa emisión ahora a energías más altas (\leftarrow).

Los dispositivos básicos de un espectrofluorímetro contienen a una fuente de luz que pasa por uno de los dos monocromadores dependiendo del tipo de espectro que se desee registrar y, como se mencionó anteriormente, incide sobre la muestra para que el detector capture la señal de respuesta. Para poder desplegar la lectura digital se requiere de un tubo fotomultiplicador basado en el efecto fotoelectrónico, para amplificar la señal electrónica que ingresan al computador desplegándose el espectro mediante un software que funciona como interfaz, ver **Figura 3**.

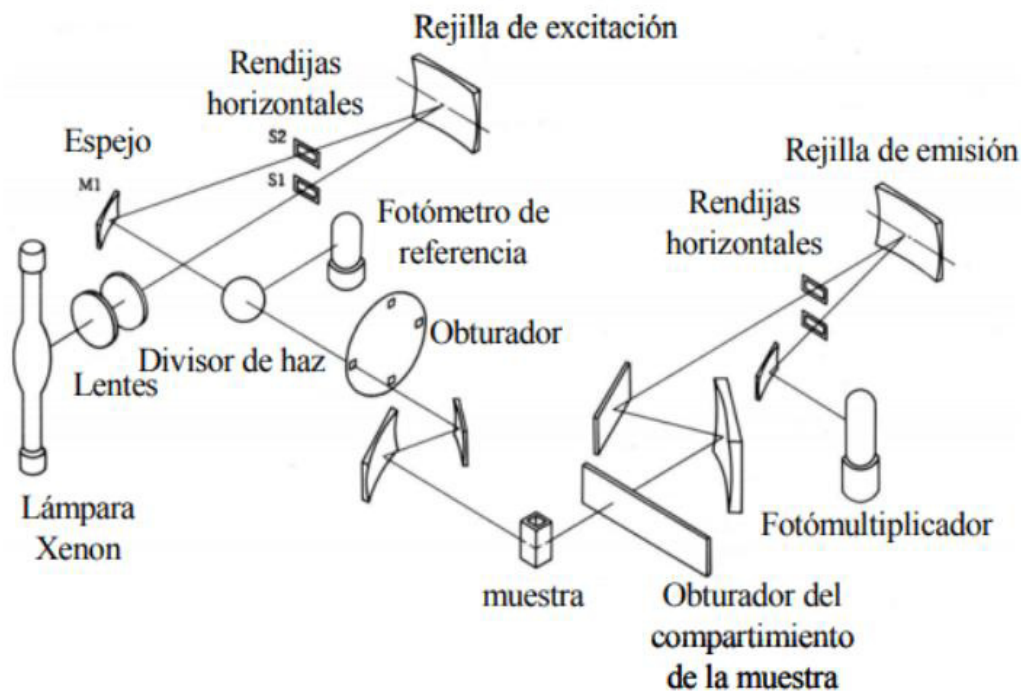


Figura 3. Diagrama de un espectrofluorímetro. Figura tomada de la red [5]

4.4 Vidas medias

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

El espectrofluorímetro también puede registrar la vida media de los niveles Stark de los iones de TR^{3+} con el uso del modo pulsado de sus lámparas y el método del histograma. Este método consiste en enviar pulsos de energía resonantes con el nivel excitado de interés del ión óptico y así generar un histograma de los tiempos de decaimiento de los electrones considerando un tiempo de retraso (delay).

Bibliografía

[1] Hehlen M.P., Brik M.G., and Krämer K.W. “50th Anniversary of the Judd–Ofelt Theory: An Experimentalist’s View of the Formalism and its Application”, *Journal of Luminescence* 136 (2013) 221-236.

[2] Sutton D. (1975) “Espectros Electrónicos de los Complejos de los Materiales de Transición”, Reverté, México.

[3] German F. (2024) “Esquema de un espectrofotómetro”. *Quimicaorganica.net*.

<https://www.quimicaorganica.net/esquema-espectrofot%C3%B3metro.html>

[4] Espectroscopía de absorción atómica. (s/f). *Xtec.cat*.

<https://agora.xtec.cat/ies-merce-rodoreda/modul-b/espectroscopia-de-absorcion-atmica>.

[5] *Researchgate.net*. (s/f)

https://www.researchgate.net/figure/Figura-10-Esquema-del-espectrofluorometro-Hitachi-FL-4500-similar-al-del_fig7_340998042.

Capítulo 5.

Resultados, Conclusiones y Perspectivas

5.1 Introducción

Para determinar las propiedades ópticas de los iones de Dy^{3+} inmersos en la matriz vítrea BTN-M al 0.5% molar, es necesario realizar un análisis de los principales parámetros radiativos obtenidos a partir de los espectros de absorción y emisión, y de los parámetros de intensidad Ω_t , con $t = 2, 4$ y 6 , de acuerdo con la metodología JO, en especial, de aquellos parámetros que caracterizan a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ para amplificación óptica de banda ancha y acción láser a 573 nm (emisión en el amarillo).

Los resultados fueron comparados con los reportados para diferentes vidrios dopados con iones de Dy^{3+} de alta eficiencia láser en el amarillo. Finalmente se reportan las conclusiones derivadas del análisis de los resultados obtenidos y perspectivas de estudio. El trabajo desarrollado para la caracterización espectroscópica de los iones de Dy^{3+} en la matriz BTN-M fue asumido con la siguiente hipótesis:

5.2 Hipótesis

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

5.3 Desarrollo experimental

Un vidrio con una composición inicial de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{TeO}_2 + 1.5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:0.5\text{Dy}^{3+}$ (% mol.) fue procesado por el Dr. Luis Mariscal Becerra en el Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) campus Zacatenco, Ciudad de México, con precursores al 99.99% de pureza para una composición inicial de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{TeO}_2 + 1.5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:0.5\text{Dy}^{3+}$ (% mol.). La mezcla de estos óxidos se colocó en un crisol de platino y se fundió a una temperatura de 800°C en un tiempo aproximado de 2 horas. Posteriormente, la mezcla fundida fue colocada

en una placa de acero para disminuir la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente. La muestra fue envejecida por 24 horas a una temperatura aproximada de 300°C con el fin de obtener una estructura más estable. El vidrio BTN-M:Dy³⁺ fue cortado y pulido con calidad óptica para experimentos de espectroscopía luminiscente (**Figura 1**). La densidad del vidrio fue obtenida por el principio de Arquímedes con alcohol como líquido de inmersión, en tanto que, la concentración de iones activos resultantes (2.81×10^{19} iones/cm³) se determinó a partir de los resultados de Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDS Energy Dispersive Spectroscopy, por sus siglas en inglés). Para medir el índice de refracción (1.530) de la muestra BTN-M:Dy³⁺ se utilizó un equipo Metricon 2010 basado en el acoplamiento de prismas con excitación de la muestra a 633 nm. El espectrofotómetro Varian modelo Cary 5.0 de doble haz fue utilizado para obtener el espectro de absorción óptico. Los espectros de fluorescencia y la vida media del nivel con posibilidad de acción láser del ión de Dy³⁺ fueron registrados con un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolong 3-22 equipado con una lámpara de Xe a 450W para detección de estados estacionarios, mientras que para la medición de vidas medias se ocupó la misma lámpara, pero en modo pulsado. Los tiempos de decaimiento desde el nivel ⁴F_{9/2} se registraron en modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0.01 ms después de un tiempo de excitación de 3 μs de anchura media a una ventana de muestreo de 5 ms.

Figura 1. Vidrio BTN-M:Dy³⁺.



5.4 Absorción

El espectro de absorción en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (CAO) del vidrio BTN-M:Dy³⁺ (**Figura 2**) muestra siete bandas identificadas con la referencia [1] como las transiciones ⁶H_{15/2} → ⁶H_{11/2}, (⁶H_{9/2}, ⁶F_{11/2}), (⁶H_{7/2}, ⁶F_{9/2}), (⁶H_{5/2} + ⁶F_{7/2}), ⁶F_{5/2}, ⁶F_{1/2,3/2} y ⁴I_{15/2}

dentro de la región espectral 400 - 1800 nm. El borde de absorción de la matriz del (BTN-M) se extiende a partir de los ~1850 nm hacia la región del próximo ultravioleta (PUV). Las primeras cuatro bandas se despliegan en la región del cercano infrarrojo (CIR) ~800 - 1800 nm, mientras que la quinta y sexta bandas se observan en el visible centradas a 797 y 745 nm. Finalmente, la banda ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ se registra en el PUV centrada a 450 nm siendo apenas perceptible debido al borde de absorción de la matriz situación que puede inducir una gran incertidumbre en el ajuste JO. La absorción más intensa es la correspondiente a la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$ centrada en 1263 nm indicando una fuerte interacción con el entorno químico en buen acuerdo con el valor más alto del elemento de matriz doblemente reducido $\|U^2\|^2 = 0.9349$ [1] confirmando que la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ es la transición hipersensible del ión Dy^{3+} .

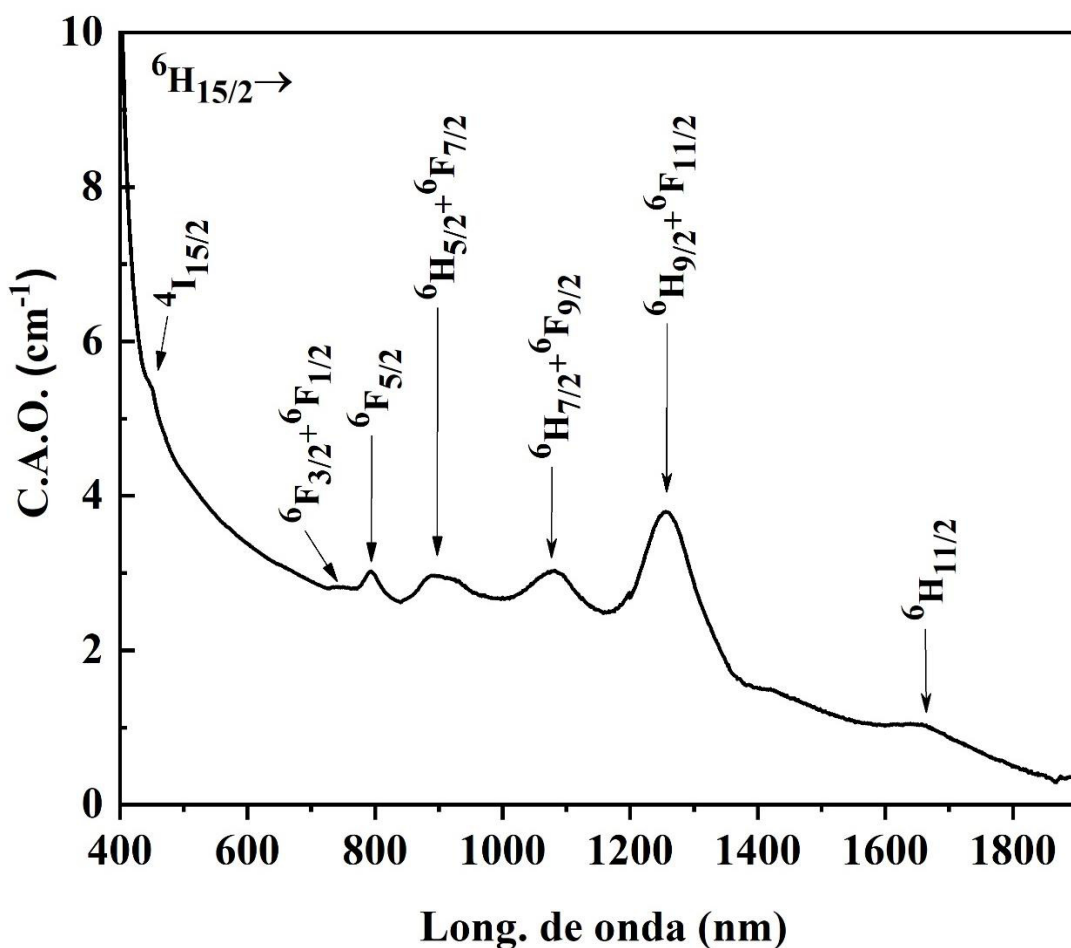


Figura 2. Espectro de absorción del vidrio BTN-M:Dy³⁺.

5.5 Análisis Judd Ofelt

Los principales parámetros radiativos de absorción obtenidos con los parámetros JO, $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, se reportan en la **Tabla 1**. Las expresiones usadas para el cálculo de los parámetros se encuentran en el Capítulo 2 del presente trabajo, desde la ecuación (1) hasta la ecuación (20).

Con el espectro de absorción del vidrio BTN-M:Dy³⁺, el índice de refracción ($n = 1.530$), la corrección al índice de refracción por campo eléctrico local ($\chi_{de} = 1.37$) y la concentración de iones de Dy³⁺ ($N = 2.810 \times 10^{19} \text{ iones/cm}^3$) se calcularon las intensidades de absorción (S_{exp}) y las fuerzas del oscilador (f_{exp}) experimentales, así como la energía (E) y la longitud de onda baricentro (λ_{abs}^{bar}) de cada transición. Los parámetros JO, $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ para el vidrio BTN-M:Dy³⁺ fueron determinados realizando un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades de absorción experimentales (S_{exp}) y los elementos de la matriz doblemente reducidos $\|U^t\|^2$, con $t = 2, 4, 6$, reportados en la referencia [1]. Una vez obtenidos los parámetros JO, las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico (f_{cal}) y las intensidades calculadas (S_{cal}) fueron determinadas. El *rms* que indica la calidad de ajuste JO, se determinó con las desviaciones entre las fuerzas del oscilador experimental (f_{exp}) y las fuerzas del oscilador calculadas (f_{cal}) considerando todas las bandas de absorción observadas. El *rms* (0.203×10^{-6}) refiere una baja calidad del ajuste JO asociada con: la gran diferencia de intensidades entre la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ y las transiciones ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2,3/2}$ y ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, elementos de matriz nulos $U^{(2)}$ y $U^{(4)}$ para la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2,3/2}$, y los muy bajos valores de los elementos de matriz de la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Los errores experimentales asociados a los parámetros JO fueron obtenidos realizando un ajuste JO ahora con los valores residuales entre las intensidades de absorción experimentales (S_{exp}) y las calculadas (S_{cal}). Dichas desviaciones muestran hasta dos órdenes de magnitud menor que los valores reportados para $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, revelando una mayor confiabilidad en la determinación de los parámetros espectroscópicos que determinan el comportamiento radiativo de los iones de Dy³⁺ en la matriz BTN-M.

En general, los parámetros JO presentaron altos valores ($\Omega_2 = 39.48 \times 10^{-20}, \Omega_4 = 17.32 \times 10^{-20}, \Omega_6 = 4.04 \times 10^{-20}$). Analizando su tendencia $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, por un lado,

el valor de Ω_6 , que es menor que Ω_2 y Ω_4 , indica una no muy alta mezcla de estados de paridad opuesta debido a un moderado acoplamiento vibracional ión-red que promueve una menor generación de fonones. Por otro lado, el más alto valor de Ω_2 en comparación con Ω_4 y Ω_6 , revela una gran pérdida centrosimétrica de los sitios de Dy^{3+} y un alto grado de covalencia de los enlaces O- Dy^{3+} . En conclusión, ambos parámetros JO, Ω_2 y Ω_6 , estiman un muy buen desdoblamiento del estado basal de los iones de Dy^{3+} con bajas pérdidas radiativas en las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$.

El parámetro Ω_4 junto con el parámetro Ω_6 indican el grado de rigidez de nuestro material BTN-M: Dy^{3+} . Ya que nuestra muestra presenta un Ω_4 intermedio respecto a Ω_2 y Ω_6 , podemos decir que el material exhibe un grado de rigidez adecuado para un vidrio.

Tabla 1. Parámetros radiativos de absorción: longitudes de onda baricentro (λ_{abs}^{bar}), energía de transición (E), intensidades de absorción experimental (S_{exp}) y calculada (S_{cal}), fuerzas del oscilador dipolar experimental (f_{exp}) y calculada (f_{cal}) de las transiciones observadas en el vidrio BTN-M: Dy^{3+} , cantidades residuales junto con el rms del ajuste, parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), tendencia JO y errores experimentales asociados.

Transición	λ_{abs}^{bar} (nm)	E (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 ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2$)
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$							
${}^6\text{H}_{11/2}$	1699	5887	7.45	7.38	4.06	4.03	0.1099
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	1263	7919	53.62	53.62	39.32	39.39	0.0641
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	1079	9267	13.83	13.78	11.88	11.89	0.0265
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	907	11029	5.79	5.78	5.91	5.92	0.1982
${}^6\text{F}_{5/2}$	797	12543	1.87	1.61	2.17	1.87	0.1441
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	745	13423	0.29	0.28	0.35	0.35	0.0286
${}^4\text{I}_{15/2}$	450	22221	3.13	3.34	6.45	6.89	5.1397
rms ($\times 10^{-6}$)				0.203			
Parámetros JO ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)				$\Omega_2 = 39.48 \pm 0.378$			
				$\Omega_4 = 17.32 \pm 0.659$			
				$\Omega_6 = 5.04 \pm 0.522$			
Tendencia	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$						

De acuerdo con la regla de selección expuesta en la expresión (9) del capítulo 2, ninguna de las transiciones de absorción observadas presenta una contribución por momento dipolar magnético.

5.6 Fluorescencia

Los iones de Dy^{3+} fueron excitados desde el estado basal (${}^6\text{H}_{15/2}$) hacia los niveles traslapados (${}^4\text{K}_{17/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$) a 386 nm. El espectro de emisión se registró en el rango espectral 425 - 775 nm observándose cinco bandas centradas en 452, 481, 574, 663 y 754 nm atribuidas 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 (**Figura 3**). Recordando que, la emisión ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ es fuertemente dependiente del entorno químico por ser promovida por dipolo eléctrico, en tanto que, la emisión ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ es debida a contribución dipolar magnética por lo que su transición es independiente del campo ligando [2].

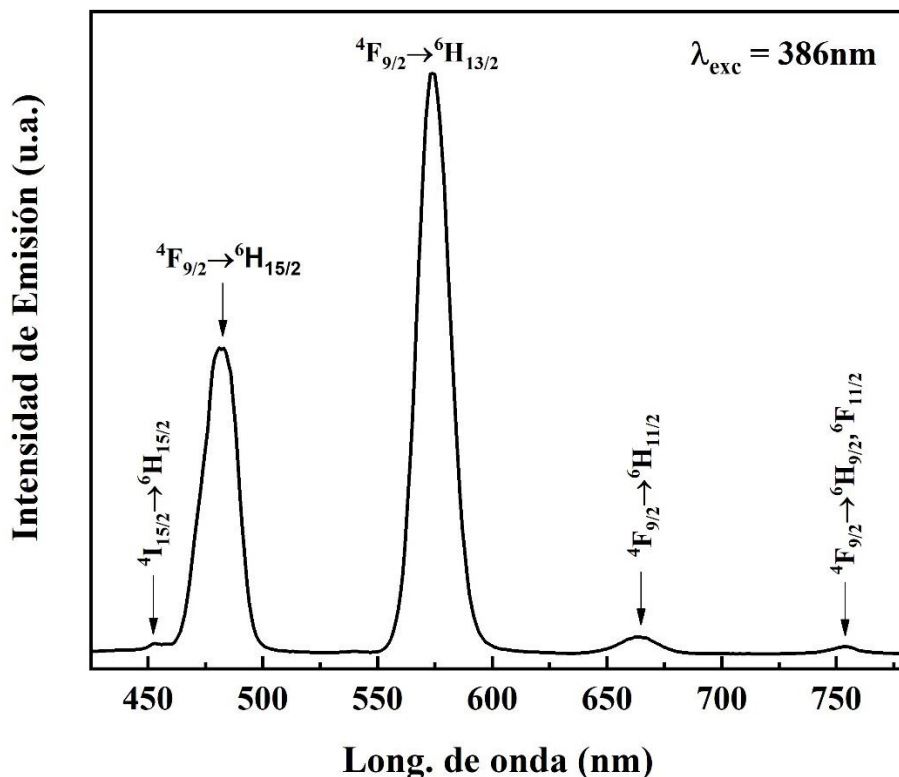


Figura 3: Espectro de emisión del vidrio BTN-M: Dy^{3+}

Como se puede ver en la **Figura 3**, la banda de mayor intensidad centrada a 574 nm corresponde a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ infiriéndose que tal transición pudiera presentar la

mayor probabilidad de acción láser en el amarillo de los iones de Dy^{3+} . Otro punto importante es que no se observaron emisiones desde los niveles excitados (${}^4M_{21/2}$, ${}^6P_{7/2}$), (${}^4P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$), (${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4K_{17/2}$), ${}^4G_{11/2}$, y ${}^6H_{13/2}$ pudiéndose deducir que tales niveles se encuentran en equilibrio térmico con gaps menores a $2,323\text{ cm}^{-1}$ entre los niveles termalizados ${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4K_{17/2}$ y el nivel excitado inferior ${}^4G_{11/2}$. En consecuencia, una cascada de decaimientos no radiativos ${}^6H_{13/2} \rightsquigarrow {}^6H_{15/2}$ fue generada.

La **Figura 4** muestra el diagrama de niveles del Dy^{3+} junto con las transiciones de excitación (386 nm), relajamientos radiativos y no radiativos, y la transferencia de energía $Dy^{3+} - Dy^{3+}$. El diagrama de niveles fue construido con las energías de las bandas observadas en los espectros de absorción y emisión. De la **Figura 4** y de la imperceptible intensidad de emisión de la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ mostrada en la **Figura 3**, se infiere un rápido decaimiento no radiativo ${}^4I_{15/2} \rightsquigarrow {}^4F_{9/2}$ con gap de $1,334\text{ cm}^{-1}$.

Debido a condiciones de resonancia, existe la probabilidad de procesos de reabsorción entre las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2})$ con ${}^6F_{5/2} \rightarrow ({}^4I_{13/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4K_{17/2})$ y ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{1/2,3/2}$ por relajación cruzada [3]. La primera reabsorción permite poblar nuevamente los niveles emisores ${}^4I_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2}$ debido a los relajamientos multifonónicos antes descritos, favoreciendo la inversión de población en el nivel ${}^4F_{9/2}$. En oposición, la segunda reabsorción debilita la población del nivel ${}^4F_{9/2}$.

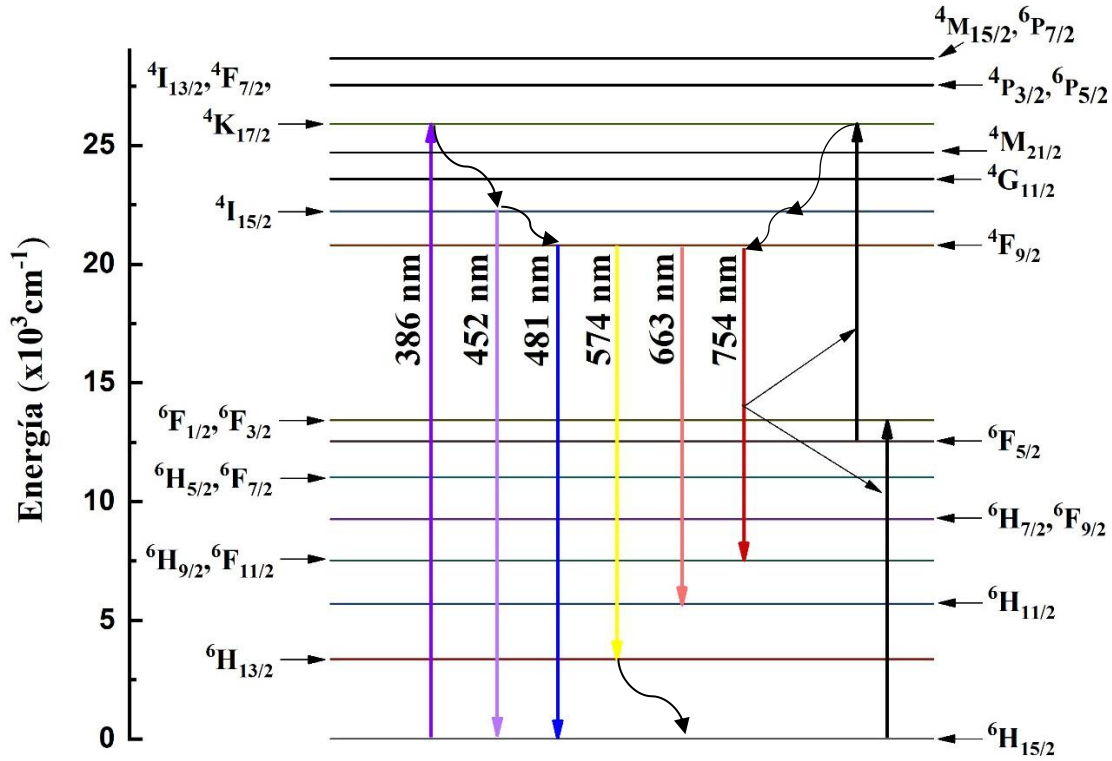


Figura 4. Esquema de niveles y dinámica de transiciones de excitación (\uparrow), emisión (\downarrow) y no radiativas (\sim) del vidrio BTN-M: Dy³⁺. Dos probables procesos de reabsorción son indicados por las flechas (\curvearrowright).

Una vez obtenidos los parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , y las longitudes de onda de las transiciones de las emisiones observadas, se calcularon los principales parámetros espectroscópicos de fluorescencia reportados en la **Tabla 2**, los cuales caracterizan el comportamiento radiativo de los iones de Dy³⁺ en el vidrio BTN-M. De acuerdo con la teoría JO, todas las transiciones de relajamiento que se muestran en la tabla mencionada, se asumen radiativas.

Tabla 2. Principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de Dy³⁺ en el vidrio BTNA: longitudes de onda de emisión pico (λ_e^p , 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 (β_{rad} , %) y vida media radiativa (τ_{rad} , μ s) de los niveles considerados junto con la vida media experimental del nivel $^4F_{9/2}$ (τ_{exp} , μ s) y eficiencia cuántica (η , %) de la transición láser $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ en amarillo.

Transición	λ_e^p	A_{de}	A_{dm}	A	β_{rad}	τ_{rad}
$^6H_{13/2} \rightarrow$ $^6H_{15/2}$	2969	55.48	7.01	62.49	100	16,000
$^6H_{11/2} \rightarrow$ $^6H_{15/2}$ $^6H_{13/2}$	1752 4276	101.60 17.10	4.26	101.60 21.37	82 17	8,131
$^6H_{9/2}, ^6F_{11/2} \rightarrow$						558

${}^6\text{H}_{15/2}$	1328	1637.02		1637.01	91			
${}^6\text{H}_{13/2}$	2404	141.51		141.51	7			
${}^6\text{H}_{11/2}$	5493	10.42	2.66	13.08	1			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow$								735
${}^6\text{H}_{15/2}$	1079	785.15		785.15	57			
${}^6\text{H}_{13/2}$	1695	448.05		448.05	32			
${}^6\text{H}_{11/2}$	2809	113.09		101.09	8			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	5749	9.68	3.40	13.07	2			
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2} \rightarrow$								889
${}^6\text{H}_{15/2}$	907	573.39		573.39	50			
${}^6\text{H}_{13/2}$	1305	244.74		244.74	21			
${}^6\text{H}_{11/2}$	1879	232.30		232.30	20			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	2855	61.11		61.11	5			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	5675	9.53	3.87	13.40	3			
${}^6\text{F}_{5/2} \rightarrow$								1,242
${}^6\text{H}_{15/2}$	797	245.72		245.72	30			
${}^6\text{H}_{13/2}$	1090	281.19		281.19	34			
${}^6\text{H}_{11/2}$	1463	94.87		94.87	11			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	1994	150.03		150.03	18			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	3057	29.83		29.83	3			
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	6609	2.00	1.43	3.43	3			
${}^6\text{F}_{1/2,3/2} \rightarrow$								1,653
${}^6\text{H}_{15/2}$	745	53.36		53.36	8			
${}^6\text{H}_{13/2}$	995	181.18		181.18	29			
${}^6\text{H}_{11/2}$	1296	174.01		174.01	28			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	1696	103.90		103.90	17			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	2406	75.56		75.56	12			
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	4178	16.32		16.32	2			
${}^6\text{F}_{5/2}$	11359	0.08	0.35	0.43	3			
						η	τ_{rad}	τ_{exp}
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$						57.95	731	424
${}^6\text{H}_{15/2}$	481	152.76		152.76	11			
${}^6\text{H}_{13/2}$	574	987.07		987.07	72			
${}^6\text{H}_{11/2}$	663	106.47		106.47	8			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	754	60.14		60.14	4			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	868	37.96		37.96	3			
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	1025	11.22		11.22	1			
${}^6\text{F}_{5/2}$	1213	10.94		10.94	1			
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	1357	0.24		0.24	0			
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$								478
${}^6\text{H}_{15/2}$	452	1809.29		1809.29	87			
${}^6\text{H}_{13/2}$	533	97.98		97.98	5			
${}^6\text{H}_{11/2}$	609	52.15		52.15	2			
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	685	100.07		100.07	5			
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	778	28.94		28.94	1			
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	901	0.38		0.38	0			
${}^6\text{F}_{5/2}$	1044	0.09		0.09	0			
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	1149	0.20		0.20	0			
${}^4\text{F}_{9/2}$	7497	1.04		1.04	0			

De acuerdo con lo reportado en 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%, 82 %, 91%, 72%, 87%, respectivamente. Sin embargo, las transiciones ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ($A = 62 \text{ s}^{-1}$) y ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ($A = 102 \text{ s}^{-1}$) aunque presentan gaps grandes, no pueden ser emisiones estimuladas por presentar baja probabilidad de emisión radiativa respecto a transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ($A = 987 \text{ s}^{-1}$). Como se sabe, entre mayor sea la vida media, el nivel es más metaestable, siendo posible lograr en éste una alta inversión de población capaz de generar amplificación óptica. En consecuencia, las transiciones $({}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}) \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ y ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ tampoco pueden exhibir acción láser debido a que presentan las más cortas vidas medias de los niveles emisores tabulados, 558 μs y 478 μs , respectivamente. En particular, la transición de ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ aunque presenta una alta distribución de fluorescencia (87%), no es posible que sostenga una inversión de población capaz de producir una amplificación óptica ya que los niveles ${}^4\text{I}_{15/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2}$ que se encuentran en equilibrio térmico ($1,333.86 \text{ cm}^{-1}$) como puede verificarse de la muy débil intensidad de la emisión observada en el espectro de emisión (**Figura 3**) promovida por la más alta probabilidad de rápido decaimiento no radiativo hacia el nivel ${}^4\text{F}_{9/2}$. Los niveles ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{M}_{21/2}$, $({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{K}_{17/2})$ y ${}^4\text{I}_{15/2}$ verifican transiciones no radiativas (**Figura 4**) por estar termalizados, con gaps menores a $2,323 \text{ cm}^{-1}$ (gap entre ${}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{K}_{17/2}$ y ${}^4\text{G}_{11/2}$). 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 actividad láser para los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTN-M, se atribuye a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ a 574 nm con una distribución de fluorescencia del 72% y una adecuada eficiencia cuántica del 58 % debido a los valores de la vida media radiativa ($\tau_{rad} = 731 \mu\text{s}$) a la vida media experimental ($\tau_{exp} = 424 \mu\text{s}$) del nivel emisor ${}^4\text{F}_{9/2}$. Muy posiblemente, este bajo rendimiento cuántico se debe a la competencia entre posibles migraciones de energía por relajación cruzada: ${}^4\text{F}_{9/2} + {}^6\text{F}_{5/2} + {}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ({}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}) + ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{K}_{17/2}) + {}^6\text{F}_{5/2}$ y ${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$, donde pudiera dominar la reabsorción ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ que desfavorece la repoblación del nivel emisor láser ${}^4\text{F}_{9/2}$, ver (**Figura 4**).

5.7 Línea Láser

La **Tabla 3** enlista los principales parámetros espectroscópicos de la línea ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ del sistema BTN-M:Dy³⁺ y los reportados para otros vidrios dopados con iones Dy³⁺ de composiciones similares y eficiente respuesta láser de banda ancha a ~570 nm.

Tabla 3. Parámetros espectroscópicos de la transición láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ de los iones de Dy³⁺ en diversos materiales vítreos. Longitud de onda (λ), energía (**E**), distribución de fluorescencia (β_{rad}), tiempo de vida media radiativa (τ_{rad}), tiempo de vida media experimental (τ_{exp}), eficiencia cuántica (η), parámetros Judd Oflet ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$).

Vidrios activados con Dy ³⁺	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	β_{rad} (%)	τ_{rad} (μ s)	τ_{exp} (μ s)	η (%)	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Ω_6 (cm ²)	Tendencia
BTN-M:Dy ^{3+*}	574	17,452	72	731	424	58	39.48	17.32	5.04	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BiOCl [4]	576	17,361**	67	1040	970	93	8.14	1.83	3.49	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BPBD0.5 [5]	574	17,421**	77**	666	403	61	6.99	2.01	1.45	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
LGSiBDy [6]	574	17,421**	57	824	490	59**	5.06	3.51	3.07	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
LSBP1[7]	574	17,421**	60	980	381	39	5.24	2.32	1.97	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BZBDy05[8]	575	17,391**	55	427	314	72	4.72	0.58	1.99	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$

*Material de estudio

**Valores calculados

De acuerdo con la **Tabla 3**, el parámetro Ω_2 resultó ser más grande, en comparación de Ω_4 y Ω_6 , en todos los vidrios listados, indicando una gran pérdida centrosimétrica, es decir, muestran una muy pobre simetría del centro de inversión que habilita un excelente desdoblamiento Stark del ión Dy³⁺ al mismo tiempo que informa de la covalencia dominante en los enlaces Dy-O. En tanto que, para la mayoría de los vidrios reportados, el mínimo valor entre los parámetros JO es para el parámetro Ω_6 . Este más bajo valor denota un moderado acoplamiento vibracional ión-red responsable de una baja producción de fonones con excepción de los vidrios BiOCl [4] y BZBDy05 [8] que además muestran las más grandes eficiencias cuánticas. En el vidrio BiOCl [4], la amplificación temporal de las vidas medias radiativa (1,040 μ s) y experimental (970 μ s), se puede atribuir a las propiedades estructurales de la matriz con una menor cantidad de fonones generados. En tanto que, el vidrio LGSiBDy [6] y el vidrio en estudio, BTN-M:Dy³⁺, reportan tiempos de decaimiento calculados y experimentales similares, y por tanto, eficiencias cuánticas del nivel emisor láser ${}^4F_{9/2}$ semejantes (59 y 58%, respectivamente) debidas, posiblemente, a una moderada mezcla de estados de paridad opuesta favorecida por una ligeramente más baja población de fonones en

buen acuerdo con sus anchos de banda efectivos (18.250 y 18.027 nm), ver **Tabla 4**. Los parámetros Ω_4 y Ω_6 juntos indican el grado de rigidez y viscosidad que presenta la matriz donde se incorporan los iones de Dy^{3+} , de esta manera se puede atribuir un mayor o menor empaquetamiento de sitios de acuerdo con las comparaciones de los parámetros: $\Omega_4 > \Omega_6$ ó $\Omega_4 < \Omega_6$, respectivamente [5,6,8]. El modelo de compresión de enlace [9] menciona que un material es más rígido cuando los enlaces de sus átomos componentes no presentan flexibilidad como ocurre con los cristales, en particular, con el diamante. De acuerdo a lo mencionado, el vidrio en estudio BTN-M:Dy³⁺ presenta una mayor rigidez que los vidrios BiOCl [4] y BZBDy05 [8] como lo muestra la tendencia de sus parámetros JO, $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$.

Para determinar los parámetros láser de los iones de TR^{3+} , usamos las siguientes expresiones:

$$\Delta\lambda_{ef} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{I_{max}} \dots (1)$$

$$\sigma_{em}^{max} = \frac{I_{max}(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \dots (2)$$

La expresión (1) es un parámetro que indica la extensión espectral dentro de la cual puede ocurrir la emisión láser en función del grado de acoplamiento ión-red, donde I_{max} es el pico de intensidad de la emisión y $\int I(\lambda)d\lambda$ la emisión integrada. En tanto que, la expresión (2) es un parámetro dependiente de la temperatura debido al acoplamiento vibracional ión-red, por tanto, evalúa la probabilidad de emisión estimulada a una longitud de onda específica y $\int \lambda I(\lambda) d\lambda$ es el área integrada del producto de la longitud con la intensidad.

El ancho de banda efectivo de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ del Dy^{3+} resultó ser de 18 nm (**Figura 5**), valor muy adecuado para teletransmisión de banda ancha en la región C y S por sistema WDM (wavelength division mutiplexing), cuando se codopa con Tm^{3+} en vidrios teluritas [10].

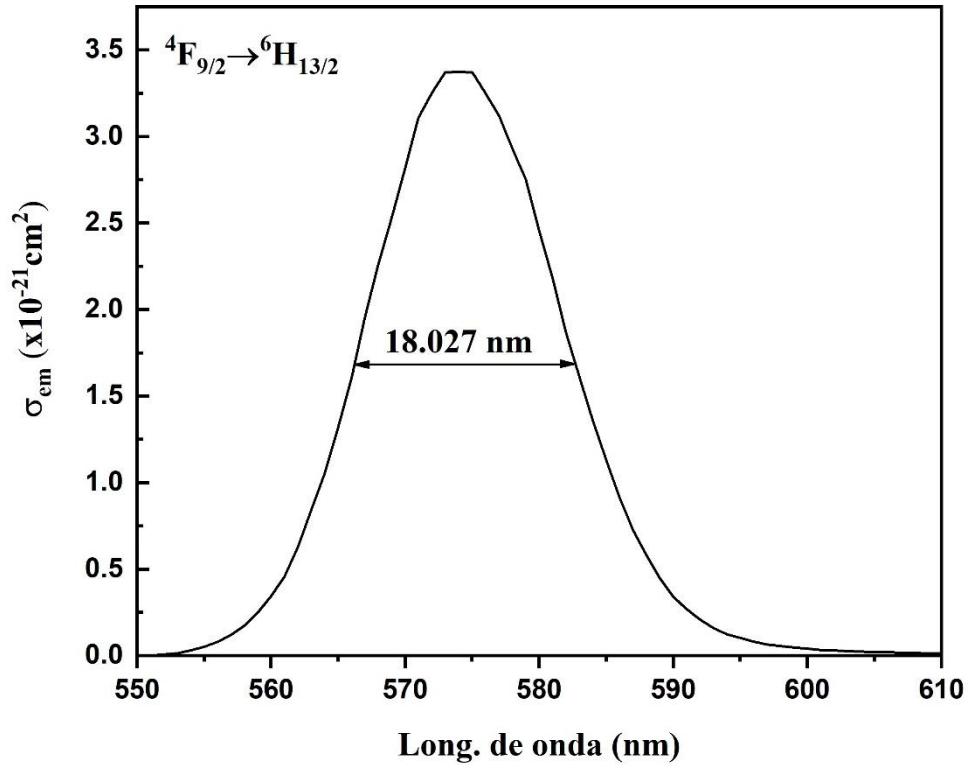


Figura 5. Gráfica de probabilidad de emisión estimulada y ancho de banda efectivo de la emisión láser del vidrio BTN-M:Dy³⁺

Los principales parámetros radiativos que caracterizan a la línea láser del Dy³⁺ reportados para los vidrios [4-8], se enlistan en la **Tabla 4** para su comparación con los correspondientes al vidrio BTN-M:Dy³⁺: ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{ef}$... (1)), ancho de banda a la mitad del máximo, *FWHM* (full width at half maximum, por sus siglas en inglés), máximo de probabilidad de emisión estimulada (σ_{em}^{max} ... (2)), ganancia óptica ($\sigma_{em}^{max} \times \tau_{exp}$) y ancho de banda de la ganancia ($\sigma_{em}^{max} \times \Delta\lambda_{ef}$) [3]. El FWHM se calculó asumiendo un perfil gaussiano de la banda de emisión. En tanto que, $\Delta\lambda_{ef}$ considera su asimetría.

Tabla 4. Resultados de ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{ef}$), ancho de banda a media altura o por sus siglas en ingles ($FWHM$), máximo de probabilidad de emisión estimulada (σ_{em}^{max}), ganancia óptica ($\sigma_{em}^{max} \times \tau_{exp}$) y ancho de banda de la ganancia ($\sigma_{em}^{max} \times \Delta\lambda_{ef}$).

Vidrios activados con Dy ³⁺	$\Delta\lambda_{ef}$ (nm)	$FWHM$ (nm)	σ_{em}^{max} ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)	$\sigma_{em}^{max} \times \tau_{rad}$ ($\times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$)	$\sigma_{em}^{max} \times \Delta\lambda_{ef}$ ($\times 10^{-26} \text{ cm}^3$)
BTN-M:Dy ^{3+*}	18.027	18.075	3.370	1.415	0.608
BiOCl [4]	11.220	-	2.093	2.816	0.326
BPBD0.5 [5]	7.580	-	5.500	2.217	0.417
LGSiBDy [6]	18.250	-	2.170	1.355	0.396
LSBP1 [7]	8.828	-	3.874	2.142	0.342
BZBDy05 [8]	14.500	-	3.240	0.975	0.470**

*Material de estudio.

**Valores calculados a partir de valores reportados.

De acuerdo con la **Tabla 4** los anchos de banda efectivo y FWHM para la banda con probabilidad de actividad láser, resultaron ser similares para el vidrio en estudio BTN-M:Dy³⁺ (18.027 y 18.075 nm) revelando un perfil muy próximo al gaussiano. Los más grandes anchos de banda efectivo se reportan para los vidrios BTN-M:Dy³⁺ (18.027 nm) y LGSiBDy [6] (18.250 nm), valores atribuidos a menores picos de intensidad de emisión, ver expresión (1). Los vidrios BZBDy05 [8] y BiOCl [4] (14.500 y 11.220 nm, respectivamente) muestran un menor ancho de banda efectivo respecto de los vidrios BTN-M:Dy³⁺ y LGSiBDy [6] (18.027 y 18.250 nm, respectivamente) a pesar de mostrar un mayor acoplamiento ión-red como lo muestra su tendencia $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ con una razón Ω_4/Ω_6 del 42 y 43%. En tanto que, los vidrios BPBD0.5 [5] y LSBP1 [7] presentaron los anchos de banda efectivos menos extensos (7.580 y 8.828 nm, respectivamente) indicativo de naturaleza menos fonónica, ver **Capítulo 2**, siendo estos resultados consistentes con las más altas probabilidades de emisión estimulada. En particular, el vidrio BPBD0.5 [5] presentó el máximo valor de probabilidad de emisión estimulada ($5.500 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) y la mayor distribución de fluorescencia (77 %) para la línea láser del Dy³⁺, ver **Tabla 3**. Por otra parte, el vidrio BiOCl [4] presenta la más alta ganancia óptica ($2.816 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) atribuida a su más grande vida media experimental (970 μs) aunque baja probabilidad de emisión estimulada ($2.093 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), indicando un más alto umbral de desencadenamiento láser respecto a los vidrios tabulados. No obstante que, el vidrio BZBDy05 [8] muestra la menor ganancia óptica ($0.975 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) debido a que reporta la más pequeña vida media experimental (314 μs) del nivel emisor láser $^4F_{9/2}$, ver **Tabla 3**, ambos vidrios exhiben las más altas eficiencias cuánticas (93 y 72%, respectivamente). En tanto que, el material en

estudio mostró un valor de ganancia óptica similar a aquél que muestra el vidrio LGSiBDy [4] como se reporta en la **Tabla 4**. Por otro lado, el vidrio en estudio BTN-M:Dy³⁺ presentó el mayor ancho de banda de ganancia asociado al muy extenso ancho de banda efectivo de entre los vidrios listados, que define una región espectral de 10.960 nm (= 60.8 % de 18.027 nm) donde se puede presentar la actividad láser con una eficiencia cuántica de 58%. Mientras que, el vidrio BiOCl [4] presenta el menor ancho de banda de ganancia en comparación con los vidrios listados, atribuido a su más baja probabilidad de emisión estimulada máxima ($2.0993 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$).

5.8 Conclusiones

- 1.- La fluorescencia de los iones de Dy³⁺ es principalmente debida a una muy alta pérdida centrosimétrica en los sitios asociada al muy alto valor del parámetro Ω_2 y favorecida por las propiedades estructurales de la matriz BTN-M, situación que indujo un excelente desdoblamiento Stark.
- 2.- El más bajo valor del parámetro Ω_6 indica bajas pérdidas radiativas en las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de emisión.
- 3.- La mayor distribución de fluorescencia para el vidrio BTN-M:Dy³⁺ fue obtenida para la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ a 574 nm, así como la más grande vida media fluorescente correspondiente para el nivel ${}^4F_{9/2}$, por tanto, la emisión amarilla presenta la mayor probabilidad de acción láser.
- 4.- Existen dos probables relajaciones cruzadas debido a condiciones de resonancia: ${}^4F_{9/2} \rightarrow ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{7/2})$ y ${}^6F_{5/2} \rightarrow ({}^4I_{13/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4K_{17/2})$, y ${}^4F_{9/2} \rightarrow ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{7/2})$ y ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$. El primer proceso de reabsorción repuebla el nivel emisor láser ${}^4F_{9/2}$, sin embargo, el no muy alto rendimiento cuántico (58%) de la línea láser del Dy³⁺ obtenido puede ser atribuido al segundo proceso de reabsorción.
- 5.- El máximo de probabilidad de emisión estimulada ($3.370 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), ganancia óptica ($1.415 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$) y ancho de banda de la ganancia ($0.608 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$) indican que la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ puede ser útil para amplificación óptica y acción láser de moderada potencia en la región espectral del amarillo a 574 nm. En tanto que, el ancho de

banda efectivo (18 nm) resultó ser más grande en comparación con otros sistemas vítreos reportados en la literatura, por lo que la emisión a 574 nm puede ser útil para telecomunicación de banda ancha.

6.- Debido a sus propiedades espectroscópicas observadas y analizadas mediante los principales parámetros de absorción y emisión de los iones de Dy^{3+} obtenidos con la metodología JO, se concluye que el vidrio multicomponente BTN-M: Dy^{3+} puede ser útil para amplificación óptica y acción láser de eficiente desempeño en la región espectral del amarillo a 574 nm.

5.9 Perspectivas

- Realizar espectroscopía Raman y FTIR para comparar con las propiedades estructurales que evalúan los parámetros JO.
- Realizar un estudio de transferencia de energía con tridopajes en un vidrio borotelurita.
- Realizar una investigación de materiales para telecomunicación donde intervenga primordialmente los iones de TR^{3+} , en especial Dy^{3+} .

Bibliografía

- [1] Jayasankar C.K. and Rukmini E. “Spectroscopic Investigations Of Dy $3+$ Ions In Borosulphate Glasses” Physical B., 240, (1997), 281-285.
- [2] Uma V., Marimuthu K., Muralidharan G. “Influence of Modifier Cation on the Spectroscopic Properties of Dy^{3+} Doped Telluroborate Glasses of White Light Applications” J. Fluoresc, 26 (2016) 2281–2294.
- [3] Lira A., Vázquez G.V., Camarillo I., Caldiño U., Muñoz G. , Orozco J., Ruvalcaba J.L., Ortega M. “High Laser Performance of an Al^{3+} and Nd^{3+} -Codoping in Sodium-Borotellurite Glass for NIR Broadband Laser Application” Journal of Luminescence, 255 (2023), 119545.
- [4] Shivakumara C. and Saraf R. “Withe Luminescence in Dy^{3+} Doped BiOCl Phosphors and Their Judd-Ofelt Analysis” Dyes and Pigments, 126 (2016) 154-164.

- [5] Vijayakumar M. and Marimuthu K. “Structural and luminescence properties of Dy³⁺ doped oxyfluoro-borophosphate glasses for lasing materials and white LEDs” Journal of Alloys and Compounds, 629 (2015) 230-241.
- [6] Shamshad L., Rooh G., Kirdsiri K., Srisittipokakun N., Damdee B., Kim H.J., Kaewkhao J. “Photoluminescence and white light generation behavior of lithium gadolinium silicoborate glasses” Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017) 2347-2355.
- [7] Vijayakumar R., Venkataiah G., Marimuthu K. “Structural and luminescence studies on Dy³⁺ doped boro-phosphate glasses for white LED's and laser applications” Journal of Alloys and Compounds, 652 (2015) 234-243.
- [8] Shanmugavelu B., Ravi V.V. “Luminescence Studies of Dy³⁺ Doped Bismuth Zinc Borate Glasses” Journal of Luminescence 146 (2014) 358-363.
- [9] Bridge B., Patel N.D., Waters D.N. “On the Elastic Constants and Structure of the Pure Inorganic Oxide Glasses” phys. stat. sol. 77 (1983) 655-668.
- [10] Heo J., and Song J.H. “Dysprosium and thulium-doped chalcogenide glass fibers for 1.3 μm and S-Band Amplification” Optical Fiber Communication Conference and International Conference on Quantum Information (2002) 574-575.

Anexo

Ajuste Judd-Ofelt

La determinación de los parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se realiza mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados entre las fuerzas del oscilador dipolar 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} (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.

Como se sabe, la desviación, δ_i , entre los datos registrados experimentalmente, Y_i , y los valores esperados de la relación (A2), y_i , puede ser obtenida con la siguiente relación:

$$\delta_i = Y_i - y_i = Y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2 - \dots - a_n x_n^2 \dots (A3),$$

Usando la relación (A2), los parámetros de intensidad Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , pueden ser determinados considerándolos como las variables a determinar, estableciéndose la ecuación lineal:

$$y = a_2\Omega_2 + a_4\Omega_4 + a_6\Omega_6 \dots \dots \dots (A4)$$

donde a_2, a_4, a_6 son los coeficientes de los parámetros de intensidad, Ω_t con $t = 2,4,6$, y los subíndices sirven de elementos de identificación. De la ecuación (A3), el número de parejas para cada evento i es $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i) = 3$, $f_{cal} \rightarrow y_i$, $f_{exp} \rightarrow Y_i$, $x_i \rightarrow \Omega_t$ con $t = 2,4,6$, y $a_i \rightarrow \|U^{(t)}\|^2$. Entonces, los parámetros $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ pueden ser obtenidos por el método de mínimos cuadrados. Por ejemplo, para una transición de absorción i observada, la expresión para el cálculo de las desviaciones entre las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico se traduce de (A3) como:

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

cuyo cuadrado es:

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

La suma de los cuadrados de las desviaciones individuales $[\delta_i]^2$ entre los datos esperados o calculados, f_{cal} (8), y los observados, f_{exp} (7), es:

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

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

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

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

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

Finalmente, los parámetros de intensidad Ω_t son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales 3 x 3 (A7):

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

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , es posible calcular las intensidades de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico, f_{cal} (8).

La calidad del ajuste se evalúa con el *rms*:

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

donde las desviaciones entre f_{cal} y f_{exp} son la suma de los cuadrados de las desviaciones $\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$ llamadas las cantidades residuales, “No. niveles” representa el número de bandas de absorción observadas, mientras que “No. parámetros JO” son siempre tres: Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 . En el caso que así lo estime el investigador, se puede considerar solamente el total de bandas en la expresión (A9).

En tanto que, el error experimental asociado a los parámetros Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se determina directamente repitiendo el ajuste JO entre las cantidades residuales ($\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$) y los elementos de matriz $\|U^{(t)}\|^2$ para cada transición observada i de idéntica manera a (A8):

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

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

En el caso de realizar el ajuste JO usando las intensidades experimentales, S_{exp} (3), y los elementos de matriz doblemente reducidos, $\|U^{(t)}\|^2$, el sistema de ecuaciones (A8) se traduce en:

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

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