

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL ION  $\text{Nd}^{3+}$   
EN LOS CRISTALES  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Y  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$**

**TESIS QUE PRESENTA  
M. en C. FAUSTO RAMOS LARA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN FÍSICA**

**DICIEMBRE DE 2002**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

# **CONTENIDO**

## **Introducción**

### **1. PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES DE TIERRAS RARAS**

#### 1.1 Consideraciones generales

#### 1.2 Propiedades ópticas de iones libres

##### 1.2.1 Niveles de energía

#### 1.3 Propiedades ópticas de iones de tierras raras en un sólido cristalino

##### 1.3.1 Hamiltoniano de campo cristalino

##### 1.3.2 Espectros de absorción de iones dopantes en sólidos cristalinos

##### 1.3.3 Espectros de emisión de iones dopantes en sólidos cristalinos

#### 1.4 Teoría de Judd-Ofelt

##### 1.4.1 Transiciones eléctricas forzadas

##### 1.4.2 Espectros de iones de tierras raras en cristales. Parámetros de Judd-Ofelt

##### 1.4.3 Parámetros láser

## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### 2.1 Muestras utilizadas

### 2.2 Equipo experimental

#### 2.2.1 Espectrofotómetro UV/visible

#### 2.2.2 Espectrofotómetro

### 2.3 Técnicas espectroscópicas

#### 2.3.1 Espectroscopía de absorción óptica

#### 2.3.2 Espectroscopía de luminiscencia estimulada

#### 2.3.3 Espectroscopía de luminiscencia por excitación láser

## **3. EL ION $\text{Nd}^{3+}$ EN $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$**

### 3.1 El ion libre $\text{Nd}^{3+}$

### 3.2 El cristal granate

### 3.3 El ion $\text{Nd}^{3+}$ en $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Multicentros del ion $\text{Nd}^{3+}$ .

### 3.4 El cristal $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

### 3.5 El ion $\text{Nd}^{3+}$ en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

## **4. ESPECTROSCOPIA DEL ION Nd<sup>3+</sup> EN EL CRISTAL GRANATE LASER Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>**

4.1 Espectros de absorción a baja temperatura

4.2 Espectros de absorción a temperatura ambiente

4.3 Análisis de Judd-Ofelt

## **5. ESPECTROSCOPIA DEL ION Nd<sup>3+</sup> EN EL CRISTAL PIEZOELÉCTRICO Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>**

5.1 Espectros de absorción y de emisión a baja temperatura

5.2 Espectros de absorción a temperatura ambiente

5.3 Análisis de Judd-Ofelt

**Conclusiones**

**Bibliografía**

## INTRODUCCIÓN

La acción láser fue observada por primera vez por Maiman en julio de 1960 en un material huésped llamado óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopado con iones de  $\text{Cr}^{3+}$ . La descripción de su experimento, tal y como fue publicada por él (Nature, 6 agosto de 1960) dice lo siguiente:

*“...un cristal de rubí, con dimensiones de 1 cm, recubierto de plata en dos caras paralelas, se irradió con una lámpara de destellos de alta potencia; el espectro de emisión obtenido en estas condiciones (que se mostraba esquemáticamente en una figura incluida en el trabajo) puede ser explicado basándose en la producción de temperaturas negativas (inversión de población) y una acción subsiguiente de amplificación regenerativa.”*

Los meses posteriores a este descubrimiento fueron testigos de una incesante actividad, relacionada tanto con el láser de rubí como con otros esquemas (sólidos, líquidos, gases, semiconductores...).

Unos meses después de la presentación del láser de rubí por Maiman se obtuvo un láser de  $U^{3+}$  en  $CaF_2$ , que funcionaba con un esquema de cuatro niveles (mientras que el láser de rubí funcionaba con un modelo de tres niveles, en donde el nivel inferior de la transición láser es el nivel fundamental). En el año de 1961 se obtuvieron dos nuevos láseres,  $Sm^{2+}$  en  $CaF_2$  y  $Nd^{3+}$  en vidrio.

El primer láser de estado sólido que funcionó en onda continua (cw) fue uno de  $Nd^{3+}$  en  $CaWO_4$  en 1962 [1]. Las investigaciones continuaron su curso y en los meses siguientes se llevaron a cabo estudios espectroscópicos sobre iones diferentes en distintas matrices; en la mayoría de los casos los investigadores trataban de sacar provecho de las líneas estrechas de las diferentes transiciones  $4f \rightarrow 4f$  características de los iones de tierras raras trivalentes, en diferentes matrices.

Entre las diferentes matrices estudiadas, tal vez la más interesantes resultaron ser varios tipos de granates; especialmente en los granates de Ytrio se mostró la posibilidad de sustituciones de ese ion por iones de tierras raras. De todos ellos el que presentó las mejores posibilidades fue el granate de Ytrio y Aluminio, abreviado como YAG. De hecho, el único láser actual de estado sólido y de onda continua, realmente satisfactorio, es el de  $Nd^{3+}$  en YAG, introducido por Geusic en 1964. Desde hace algunos años se ha venido mejorando el rendimiento de láseres basados en  $Nd^{3+}$  utilizando “sensibilizadores”; por ejemplo, se comprobó hace algunos años que el granate de gadolinio, escandio y galio dopado con  $Cr^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  puede ser dos o tres veces más eficiente (en rendimiento energético) que el Nd-YAG [2].

De los cientos de sistemas estudiados durante varias décadas solo tres, realmente, han dado lugar a productos comerciales, con aplicaciones importantes. Son: el mismo rubí, el de ND vidrio y sobre todo, el de Nd-YAG. Esto se debe, a que para obtener un producto comercial no son suficientes sólo razones técnicas (potencia, línea estrecha, longitud de onda apropiada, etc.), sino también otros requisitos como su fiabilidad, sencillez, simplicidad de manejo, tamaño y costo [3].

El primer láser de estado sólido sintonizable fue presentado en 1963 por Jonson en los Laboratorios Bell:  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{MgF}_2$  con emisión sintonizable en torno a 1600 nm. Posteriormente, a finales de los años 70 se demostró la factibilidad de acción láser sintonizable (700-815), a temperatura ambiente, con alejandrita, un cristal con iones  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ . Estos láseres fueron introducidos comercialmente a partir de 1981. Otro láser sintonizable que utiliza también el ion  $\text{Cr}^{3+}$ , es el granate de gadolinio, escandio y galio (GSGG). Por esa misma época fueron redescubiertos los sistemas sintonizables basados en metales de transición divalentes ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ) [3].

Otro material que también fue comercializado en la década de los años 80 es el zafiro dopado con titanio. Los iones  $\text{Ti}^{3+}$  absorben en una zona relativamente amplia, en el visible. La emisión es sintonizable entre unos 675 y 1100 nm.

La mayor parte de los láseres de estado sólido que se venden actualmente son láseres de Neodimio-YAG, en onda continua o pulsados. Siguen a estos láseres de Nd-vidrio y, más lejos, los de rubí, que funcionan solo en modo pulsado.

Una cosa muy interesante y estimulante a la vez es que los láseres de estado sólido bombeados con láseres de diodos sigue en una continua expansión año con año.

Y lo que es aún más importante, es que toda esta tecnología produce impactos colaterales, como la introducción de sistemas de pre-selección (de frecuencia) por inyección por mencionar solo algunos.

Los cristales dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  han demostrado ser excelentes materiales para láseres bombeados por diodos comerciales debido principalmente a que presentan picos intensos de absorción en alrededor de los 800 nm, donde la mayor parte de los diodos láser emiten.

En los últimos años se ha desarrollado un creciente interés por los cristales láser dopados con  $\text{Nd}^{3+}$ , debido a su amplia variedad en aplicaciones tecnológicas, entre las que destacan: sistemas de comunicación óptica integrada, dispositivos de alto brillo, impresoras láser, y muchos otros dispositivos optoelectrónicos.

El YAG:Nd sigue siendo el cristal láser más común para bombeo por diodos. Sin embargo, a pesar de su amplio uso presenta algunas desventajas importantes. Una de ellas está relacionada con un fenómeno que se conoce como extinción de la radiación con el aumento de la concentración del ion (concentration quenching). Este fenómeno de extinción interna de la radiación obliga a que la concentración del ion  $\text{Nd}^{3+}$  dentro del cristal deba limitarse a valores cercanos a 1 % atómico [4]. Esta concentración relativamente baja requiere de una extensa longitud de absorción para la luz de bombeo, y por lo tanto se requieren cristales de grandes dimensiones, lo que conduce a importantes pérdidas internas (que son proporcionales a la longitud del cristal). Adicionalmente a esto se tiene que el proceso de crecimiento de cristales YAG:Nd es relativamente caro debido a su alta temperatura de fusión ( $1960^{\circ}\text{C}$ ). Para evitar algunos de estos problemas, en los últimos años se han venido estudiando una serie de nuevos



crisales dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  con temperaturas de fusión cada vez menores, con el fin de obtener crisales láser que resulten no solo más económicos sino también más eficientes [5-12].

Los crisales granates láser  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (CGGG) y el  $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  activados con iones  $\text{Nd}^{3+}$ , han representado un importante avance tecnológico, debido a que estos materiales presentan bandas de absorción más anchas que el cristal láser YAG:Nd y son más fácilmente fabricados al tener un punto de fusión de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  más bajo que el de YAG:Nd. Las bandas de absorción en los granates  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  son considerablemente más anchas debido a la presencia de centros  $\text{Nd}^{3+}$  no equivalentes, tal que no es necesaria la estabilización de la longitud de onda de bombeo [4]. El cristal CGGG que se utiliza en este trabajo, ha venido siendo estudiado de manera sistemática desde hace algunos años como un buen candidato para obtener efecto láser [6,13-18].

El cristal piezoeléctrico  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) dopado con iones  $\text{Nd}^{3+}$ , es otro material que ha despertado interés en los últimos años [9-12]. Este interés se debe a que su crecimiento es más fácil y económico debido a su bajo punto de fusión ( $\sim 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Adicionalmente, el BSO presenta propiedades fotoconductoras, fotorefractivas, electro-ópticas que resultan muy favorables para el control de la luz láser. Además, el radio iónico del ion  $\text{Bi}^{3+}$  (0.96) es similar al del ion  $\text{Nd}^{3+}$  (0.99).

El interés por el presente trabajo de tesis se enmarca dentro del contexto antes mencionado. Es decir, encontrar nuevas matrices cristalinas láser que resulten más económicas y eficientes para la acción láser. Para esto se llevó a cabo un estudio teórico experimental de la estructura de los niveles de energía del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en las matrices cristalinas CGGG y BSO.

En la sección 1.1 se tratan de manera sintética las ideas más importantes del método de Hartree. Este importante método permite abordar en una primera aproximación, el estudio de la estructura de los átomos o iones polielectrónicos. En la sección 1.2 se aborda el estudio de la estructura de los niveles de energía de átomos o iones polielectrónicos libres y se presenta el Hamiltoniano de ion libre. En esta misma sección, se analizan las repercusiones sobre los niveles de energía del ion debido a los diferentes términos en el Hamiltoniano. En la sección 1.3.1 se aborda el problema de la estructura de los niveles de energía de átomos o iones polielectrónicos dopantes en sólidos cristalinos. Se presenta el Hamiltoniano de campo cristalino, se identifican cada uno de sus términos y se relacionan con los diferentes tipos de interacciones que experimenta el átomo ion. Se incluye algo de teoría para el caso de iones de tierras raras y se muestra que para este tipo de iones se aplica bastante bien la aproximación de campo cristalino débil. Finalmente, para terminar esta sección, se construye un modelo que permite analizar la interacción ion-matriz cristalina. Con ayuda de este modelo, se obtiene una expresión para el Hamiltoniano perturbativo  $H_{PCC}$  que permite calcular los elementos de matriz reducida para la configuración  $f^N$ .

En la sección 1.3.2 se presentan algunas ideas importantes acerca de la interacción radiación-ion dopante. Se hace uso de un modelo de dos niveles de energía para representar a cada átomo o ion dopante en el sólido, y se muestra que para haces de baja intensidad, el haz incidente disminuye exponencialmente su intensidad a medida que se propaga a través del sólido.

Asimismo, se muestra que para haces incidentes de alta intensidad, el haz se atenúa de manera lineal. Es decir, se concluye que en un sistema de dos niveles de energía no es posible obtener amplificación del haz incidente y, por lo tanto, efecto láser. Para terminar esta sección, se obtienen las secciones transversales eléctrica y magnética, y la fórmula fundamental de la espectroscopia de absorción, que relaciona la vida media radiativa del estado excitado con el coeficiente de absorción.

En la sección 1.3.3 se hace un breve resumen de los conceptos más importantes relacionados con la emisión de radiación electromagnética por iones o átomos dopantes en sólidos cristalinos. Se modela cada ion impureza por medio de un sistema de tres niveles de energía y se muestra que con este modelo, es posible obtener inversión de poblaciones, la cual es una condición necesaria para obtener acción láser.

En la sección 1.4 se desarrolla la Teoría de Judd-Ofelt [22,23] que describe transiciones prohibidas por paridad en iones de tierras raras que se encuentran en sitios que carecen de simetría de inversión. Al inicio de esta sección, se hace una breve descripción histórica acerca del origen de las bien definidas líneas de los espectros ópticos de iones de tierras raras. Al final de la sección se obtienen las ecuaciones más importantes para este trabajo, que relacionan las medidas experimentales de un espectro de absorción con la teoría de Judd-Ofelt (JO). Con la ayuda de los coeficientes de JO, se estiman algunos parámetros espectroscópicos relevantes para aplicaciones láser: vida media radiativa, factores de distribución, sección transversal de emisión estimulada y eficiencia cuántica.

En el capítulo dos se proporciona la información básica acerca del funcionamiento de algunos aparatos importantes que se utilizaron en esta investigación. También se proporciona información general relacionada con algunas técnicas espectroscópicas que permiten obtener información relevante de los espectros de absorción y emisión óptica.

En el capítulo tres se presenta una síntesis de la literatura consultada acerca de las propiedades más importantes del ion  $\text{Nd}^{3+}$  libre y como ion impureza en las matrices cristalinas CGGG y BSO. Se hace un análisis de la naturaleza de los multivalentes del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en el CGGG y su posible relación con la formación de asociaciones compensadoras de carga. Asimismo, se presenta una síntesis de algunos trabajos consultados relacionados con el crecimiento de los cristales CGGG y BSO.

En los capítulos cuatro y cinco se presentan los resultados de la investigación llevada a cabo con los espectros de absorción óptica y de luminiscencia en los cristales CGGG y BSO. Ambos materiales han venido siendo estudiados por diferentes investigadores desde hace algunos años, como cristales puros, o como cristales dopados con neodimio trivalente o con otro tipo de iones impurezas [ver referencias 13-21]. Sin embargo, en todos estos trabajos se puede apreciar total ausencia de un estudio sistemático que permita averiguar la viabilidad del CGGG y del BSO para la acción láser. Con este objetivo en mente, se llevó a cabo este trabajo de tesis, y se aplicó la teoría de Judd-Ofelt en ambos cristales dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  para calcular por primera vez, los coeficientes de Judd-Ofelt (JO). El cálculo de estos coeficientes hizo posible que se pudieran estimar algunos parámetros láser importantes, que proporcionan información relevante acerca de la viabilidad de estos materiales para la acción láser. A continuación se describe de manera sintética como se llevó a cabo esto.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados de una investigación sistemática de los espectros de absorción óptica y de luminiscencia en el CGGG:Nd<sup>3+</sup>. Esta investigación se llevó a cabo en dos partes, debido a que en un principio solo se disponía de una muestra de CGGG dopada con 2% (en el fundente) de Nd<sup>3+</sup>. Posteriormente, se pudieron obtener cuatro muestras más de CGGG:Nd<sup>3+</sup> en las concentraciones 0.025, 0.12, 0.25, 0.5% atómico. En estas muestras a diferencia de la de 2% en el fundente, se conocía la concentración real en cada muestra. El trabajo con la muestra de 2% dio como resultado un primer cálculo de los coeficientes JO y de los parámetros láser que se estimaron a partir de ellos [24]. En la segunda parte de la investigación, se abordó el problema de la dependencia de los parámetros JO y de los parámetros asociados con ellos como función de la concentración del ion Nd<sup>3+</sup> en el CGGG[25].

Se obtuvo adicionalmente, el espectro de absorción a baja temperatura (11 K) para el ion neodimio y a partir de este espectro se identificaron los niveles de energía de las diferentes transiciones entre el nivel fundamental (Z1) <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> y los distintos subniveles de la configuración 4f<sup>3</sup>. Se obtuvo también el espectro de absorción a temperatura ambiente y con ayuda de este espectro se calcularon por primera vez los parámetros de Judd-Ofelt para el ion Nd<sup>3+</sup> en el CGGG. La eficiencia cuántica que se obtuvo con ayuda de ellos, entre otros parámetros relevantes, permitió que se abrigaran buenas esperanzas para el CGGG:Nd<sup>3+</sup> como un buen candidato para la acción láser. Este efecto fue finalmente detectado experimentalmente en las longitudes de onda de 1060 y 1065 nm [4]. Respectivamente, confirmándose con ello, la consistencia de los cálculos.

En el capítulo cinco se presentan los resultados de un estudio sistemático de los espectros de absorción óptica y de luminiscencia para el ion  $\text{Nd}^{3+}$  en el BSO. A partir del espectro de absorción a baja temperatura (11 K), se identificaron los niveles de energía Stark. Se obtuvo también el espectro de absorción a temperatura ambiente, con el fin de aplicar la teoría de Judd-Ofelt para determinar por primera vez los coeficientes de Judd-Ofelt en el BSO [26]. Con los valores JO obtenidos, se pudieron estimar la vida media radiativa y los factores de distribución (branching ratios) para el ion  $\text{Nd}^{3+}$  desde el estado metaestable  ${}^4\text{F}_{3/2}$  hasta los multipletes  ${}^4\text{I}_J$ . Estos resultados se usaron para estimar dos parámetros láser importantes: la eficiencia cuántica y la sección transversal de emisión estimulada para el canal principal láser  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ .

## Capítulo 1

# PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES DE TIERRAS RARAS

## 1.1 Consideraciones generales

El átomo de hidrógeno es el ejemplo más simple de un sistema atómico. Cuando Erwin Schroedinger obtuvo su famosa ecuación, el primer problema al que se enfrentó y resolvió con éxito fue la determinación de la estructura del átomo de hidrógeno. Estos resultados aportaron una prueba convincente de que la nueva teoría era correcta.

La importancia del átomo de hidrógeno radica en que se basa en dos consideraciones importantes. La primera es que los eigenvalores que se obtienen para la energía concuerdan con los resultados experimentales, y por lo tanto, resultan muy ilustrativos. La segunda es que muchos de los resultados que se obtienen para el átomo de hidrógeno son más generales que el potencial coulombiano que se usa para determinarlos y se cumplen para cualquier campo de fuerza central, esto es, para cualquier fuerza radial dirigida hacia el centro de

atracción que dependa solo de la distancia, no del ángulo. Ahora bien, esto es muy importante porque cuando se aproxima el problema de los átomos o iones polieletrónicos (como es el caso de las tierras raras) al de un campo central, que, sin embargo, difiere del de un campo de cuadrado inverso, algunos de los resultados obtenidos en el estudio del átomo de hidrógeno se pueden usar para dicho estudio. La característica relevante que permite dicha generalización se basa en que un campo central no produce momento de torsión sobre la partícula; por lo tanto, de la mecánica clásica se sabe que el momento angular se mantiene constante, y este resultado tiene su contraparte en la mecánica ondulatoria, lo que trae como consecuencia la cuantización del momento angular. Otro punto muy importante es que la ecuación de Schroedinger no solo se puede resolver de forma exacta para el átomo de hidrógeno, sino también para los átomos hidrogenoides  $H_e^+$ ,  $Li_e^{2+}$ ,  $Be_e^{3+}$ , etc., y iones moleculares simples compuestos por un solo electrón [27].

A pesar de lo aparatoso de las matemáticas, el átomo de hidrógeno es un problema matemático simple, sin embargo, cualquier átomo o ion que tenga más de un electrón es tan complicado que una solución exacta del problema es imposible. En el caso del átomo de helio se han elaborado soluciones aproximadas que dan buenos resultados con el experimento dentro del error experimental. Pero los métodos usados para el átomo de helio son demasiados complicados para ser aplicados a átomos con más de dos electrones, por lo que se prefiere hacer uso de algunas aproximaciones más simples que permitan simplificar el estudio de los átomos o iones polieletrónicos. A continuación se hará un breve resumen de las



ideas principales de un método de aproximación que se utiliza regularmente en el estudio de átomos o iones polielectrónicos (como es el caso de los iones de tierras raras).

El método de Hartree [28-30] es sumamente útil en la solución de la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para un sistema de  $Z$  electrones que se mueven de manera independiente en el átomo. La ecuación se puede separar en un conjunto de  $Z$  ecuaciones de Schroedinger independientes del tiempo, todas de la misma forma, y cada una de las cuales describe a un electrón que se mueve de forma independiente en un potencial neto. Una de estas ecuaciones representativas independiente del tiempo para un electrón está dada por :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (1.1)$$

donde  $r, \theta, \phi$  son las coordenadas polares esféricas de un electrón cualesquiera;  $\nabla^2$  es el operador laplaciano,  $E$  es la energía total del electrón;  $V(r)$  es el potencial neto; y  $\psi(r, \theta, \phi)$  es la eigenfunción del Hamiltoniano. La energía total del átomo es la suma de  $Z$  energías totales  $E$ . La eigenfunción asociada al átomo se obtiene de multiplicar las  $Z$  eigenfunciones que describen a los electrones que se mueven de forma independiente.

El problema es que al inicio del proceso no se conoce una expresión para el potencial neto  $V(r)$  que experimenta un electrón, por lo que se debe determinar por medio de un tratamiento de autoconsistencia que cumpla con los requisitos siguientes:

1. Primero se hace una suposición razonable acerca de la forma que debe cumplir el potencial  $V(r)$  para valores límites:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{ze^2}{r} & \text{si } r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{r} & \text{si } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.2)$$

A continuación se hace una interpolación razonable para valores intermedios de  $r$ . Esto se puede hacer si se recuerda que un electrón muy cercano al núcleo experimenta una atracción coulombiana debido a la carga nuclear  $+Ze$ , mientras que para un electrón muy lejano al núcleo experimenta la fuerza de una carga  $+e$  debido al blindaje de la carga nuclear por la carga  $-(Z-1)e$  del resto de los electrones que rodean al núcleo.

2. La ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para un electrón representativo, se resuelve para el potencial  $V(r)$  que se propuso en el paso anterior. Esta no es una tarea fácil porque la parte radial de la ecuación se debe resolver por integración numérica. Las eigenfunciones para un electrón representativo, que se obtienen son de la forma:  $\psi_\alpha(r,\theta,\phi), \psi_\beta(r,\theta,\phi), \psi_\gamma(r,\theta,\phi), \dots$ , cada uno de los símbolos,  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , se refiere a un conjunto completo de tres números espaciales y uno de espín para cada electrón.

3. Para determinar el estado base del átomo, se llenan los estados cuánticos de sus electrones de tal forma que se minimice la energía total y se satisfaga la condición del principio de exclusión de Pauli. Es decir, los estados se van llenando en un orden de

energía creciente, con un electrón en cada estado. Así la eigenfunción para el primer electrón es  $\psi_\alpha(r_1, \theta_1, \phi_1)$ , la eigenfunción para el segundo es  $\psi_\alpha(r_2, \theta_2, \phi_2)$ , y así sucesivamente para las  $z$  eigenfunciones que corresponden a los eigenvalores de  $z$  más bajos, que se obtuvieron en el paso anterior.

4. Se evalúan las distribuciones de carga del átomo a partir de las eigenfunciones obtenidas en el paso anterior. Esto se lleva a cabo tomando la distribución de carga para cada electrón como el producto de su carga  $-e$  por la función de densidad de probabilidad  $\psi^* \psi$ . La justificación es que  $\psi^* \psi$  determina la probabilidad de que la carga se encuentre en diferentes posiciones en el átomo. Las distribuciones de carga de los  $Z-1$  electrones representativos se suman a la distribución de la carga nuclear  $+e$  en el origen para determinar la distribución de carga total en el átomo como lo percibe un electrón representativo.

5. Se usa la ley de Gauss para determinar el campo eléctrico que se produce debido a la distribución de la carga total que se obtuvo en el paso anterior. Se evalúa la integral de este campo eléctrico para obtener una estimación precisa del potencial neto que experimenta un electrón representativo. El nuevo potencial  $V(r)$  que se determina difiere generalmente del valor propuesto en el paso 1.

6. Si el potencial es apreciablemente diferente, se repite todo el procedimiento, comenzando en el paso 2 usando para esto el nuevo  $V(r)$ . Después de varios ciclos el potencial que se obtiene al final de un ciclo es esencialmente el mismo que el que se usó

al principio. Este potencial neto es autoconsistente, y las eigenfunciones que se calculan por medio de este potencial describen a los electrones en el estado base del átomo.

En el método de Hartree hay dos condiciones importantes que se deben cumplir: una débil y una fuerte. La condición débil se refiere al principio de exclusión de Pauli que se satisface por el requerimiento del paso tres de que solo un electrón puebla cada estado cuántico. La condición fuerte que se refiere a la condición de asimetría no se satisface puesto que no se usan eigenfunciones totalmente asimétricas. La razón es que una función antisimétrica involucraría una combinación lineal de términos  $Z! = Z(Z-1)(Z-2)\dots 1$ , que es un número extremadamente grande para todos los átomos excepto para aquellos con valores de  $Z$  pequeños. El principal efecto de utilizar funciones totalmente antisimétricas consiste en disminuir la separación entre ciertos pares de electrones, y en incrementar la separación entre otros. Esto deja la distribución de carga promedio del átomo esencialmente sin cambio. Puesto que la distribución de carga promedio es la cantidad importante en el método de Hartree, el uso de eigenfunciones que no presentan una asimetría definida no introducen un error significativo. Esto lo verificó posteriormente Fock [28]. Sin embargo, son necesarias funciones totalmente antisimétricas para poder describir átomos polielectrónicos en estados excitados. Los resultados que se obtienen en la aproximación de Hartree proporcionan una explicación bastante satisfactoria de las características esenciales de átomos polielectrónicos en sus estados base.

## 1.2 Propiedades ópticas de iones libres

Los elementos de tierras raras se caracterizan por el llenado progresivo de las capas 4f o 5f de su configuración electrónica. Las tierras raras se pueden dividir en dos grupos de catorce elementos, conocidos como lantánidos y actínidos. Los lantánidos que están asociados con el llenado progresivo de la capa 4f comienzan con el elemento cerio ( $Z = 58$ ) y terminan con el elemento lutecio ( $Z = 71$ ). Todos los lantánidos presentan las mismas configuraciones electrónicas,  $5s^2 5p^6 6s^2$ , pero tienen incompleta la capa 4f. El estado de oxidación que prevalece en los lantánidos es +3. Esta es la forma más común de incorporación de iones lantánidos en sólidos cristalinos. En la Tabla 1.1 se pueden apreciar algunas características importantes de los iones lantánidos [3]. Los actínidos que están asociados con el llenado de la capa 5f, comienzan con el elemento torio ( $Z = 90$ ) y terminan con el elemento laurencio ( $Z = 103$ ). Es importante mencionar que las tierras raras presentan los espectros más complicados de todos los elementos de la tabla periódica.

Desde hace varias décadas se sabe que la extensión espacial de la eigenfunción 4f comienza a contraerse rápidamente al inicio de la serie de los lantánidos [32,33]. La eigenfunción 4f del lantano aún se extiende hasta las afueras de las capas cerradas  $5s^2 5p^6$ , pero para el neodimio su eigenfunción se ha contraído lo suficiente, de tal forma que su máximo se encuentra dentro de las capas  $5s^2 5p^6$  [34].

La contracción de la eigenfunción f en las tierras raras se refleja en algunas de sus propiedades. Debido a esta contracción, la capa f se comporta como una capa interna. Esta falta de extensión de la eigenfunción f en el medio ambiente del átomo o ion, junto

con el blindaje de los electrones f por parte de las capas  $5s^25p^6$ , no permiten en general que se presente alguna interacción fuerte de los electrones 4f con su entorno [34,35].

El efecto de la contracción de la eigenfunción f se manifiesta también en el decrecimiento regular del tamaño de los iones lantánidos a medida que se incrementa su número atómico. Los electrones 4f tienen radios orbitales que van de 0.6 Å para el caso del cerio a 0.35 Å para el lutecio.

El blindaje que experimentan los electrones 4f, por las capas  $5s^2$ , es una de las características más importantes de los iones de tierras raras, lo que los convierte en una especie de “cuasi-átomos”, de tal forma que los niveles de energía del ion no se verán apreciablemente afectados cuando se introduce el ion en un sólido cristalino.

Tabla 1.1. Iones lantánidos de la configuración  $4f^N$  [31].

z	Elemento	Configuración Atómica	Estado Base Atómico	Configuración $X^{3+}$	Estado Base $X^{3+}$	Radio ( $\text{\AA}$ ) $X^{3+}$
57	Lantano	$4f^0 5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$	$4f^0$	$^1S_0$	1.061
58	Cerio	$4f^1 5d^1 6s^2$	$^1G_4$	$4f_1$	$^2F_{5/2}$	1.034
59	Praseodimio	$4f^3 5d^0 6s^2$	$^4I_{9/2}$	$4f^2$	$^3H_4$	1.013
60	Neodimio	$4f^4 5d^0 6s^2$	$^5I_4$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	0.995
61	Prometio	$4f^5 5d^0 6s^2$	$^6H_{5/2}$	$4f^4$	$^5I_4$	0.979
62	Samario	$4f^6 5d^0 6s^2$	$^7F_0$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.964
63	Europio	$4f^7 5d^0 6s^2$	$^8S_{7/2}$	$4f^6$	$^7F_0$	0.950
64	Gadolinio	$4f^7 5d^1 6s^2$	$^9D_2$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	0.938
65	Terbio	$4f^9 5d^0 6s^2$	$^6H_{15/2}$	$4f^8$	$^7F_6$	0.923
66	Disproσιο	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$^5I_8$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	0.908
67	Holmio	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$^4I_{15/2}$	$4f^{10}$	$^5I_8$	0.894
68	Erbio	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$^3H_6$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	0.881
69	Tulio	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$^2F_{7/2}$	$4f^{12}$	$^3H_6$	0.869
70	Yterbio	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$^1S_0$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	0.858
71	Lutecio	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$	$4f^{14}$	$^1S_0$	0.848





### 1.2.1 Niveles de energía

De acuerdo con la mecánica ondulatoria, un electrón se describe por su función de onda  $\psi$ . Los valores de la energía están dados por los eigenvalores de la ecuación:

$$H\psi = E\psi. \quad (1.3)$$

La solución para átomos o iones monoeléctricos no presenta mayor problema. En estos casos, el Hamiltoniano  $H$  solo contiene los términos que corresponden a la energía cinética y a la energía de atracción electrostática entre el núcleo y el electrón. Los valores para la energía del átomo o ion pueden calcularse de forma exacta.

Este no es el caso para iones o átomos polielectricos (como los iones trivalentes de tierras raras). En estos casos el Hamiltoniano contiene un término adicional que toma en cuenta la repulsión electrostática entre los electrones. Debido a este término en el Hamiltoniano, el cálculo exacto de  $E$  en la ecuación (1.3) se hace muy complicado. Por lo tanto, se acostumbra utilizar varias aproximaciones para simplificar el problema y por tanto, no es posible encontrar una solución exacta para los valores de la energía de los electrones en los átomos multielectricos.

En esta sección se aborda el problema de cómo determinar los niveles de energía de un átomo (o ion) polielectrico. El Hamiltoniano de ion libre no relativista para un átomo de  $N$  electrones y una carga nuclear  $+Ze$  está dado por [31]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ifj} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_I \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_{ij}, \quad (1.4)$$

donde se ha supuesto que la masa del núcleo es “infinita”. El primer término de (1.4) representa la suma de las energías cinéticas de todos los electrones. El segundo término representa la interacción coulombiana entre cada electrón y el núcleo positivo a la distancia  $r_i$ , es decir, representa la energía potencial coulombiana de todos los electrones en el campo eléctrico del núcleo. El tercer término representa la energía potencial coulombiana de las interacciones (repulsivas) entre pares de electrones que se encuentran a la distancia relativa  $r_{ij}$ . El cuarto término representa la interacción espín-órbita. Esta última interacción es la responsable de la estructura fina del espectro. A continuación se analizarán las repercusiones sobre los niveles de energía del átomo (o ion) de cada uno de los términos del Hamiltoniano de ion libre (1.4).

Como no existen soluciones exactas para la ecuación de Schroedinger para sistemas atómicos con más de un electrón, se hace necesario hacer algunas aproximaciones que permitan su solución. Estas aproximaciones dan lugar a la solución de la ecuación de Schroedinger en los diferentes esquemas. Si solo se consideran el primer y tercer término de (1.4) se tiene la expresión siguiente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{ifj} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

Este Hamiltoniano se puede escribir en una forma más general, de tal forma, que represente a un sistema de  $N$  partículas cargadas que interaccionen de manera binaria.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}). \quad (1.6)$$

Uno de los métodos que más se usan para resolver la ecuación (1.3) con el Hamiltoniano (1.6) en una primera aproximación, es el que se refiere al “Modelo de Partícula Independiente”, el cual consiste básicamente en considerar que cada partícula del sistema se mueve en un potencial común  $U = \sum U_i(r_i)$  debido a la interacción de esta partícula con el resto de las partículas. Con esto, el Hamiltoniano anterior puede escribirse con ayuda de  $U$  como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N U_i(r_i) + \left[ \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N U_i(r_i) \right]. \quad (1.7)$$

Ahora todo se reduce a determinar  $U$  de forma tal que se aproxime lo más que se pueda al potencial real, esto es, se debe cumplir:

$$\left| \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N U_i(r_i) \right| \rightarrow 0. \quad (1.8)$$

El valor de  $U_i$  se puede obtener por medio de la autoconsistencia de las eigenfunciones que se obtienen con los dos primeros términos de (1.7):

$$H_i^{(0)}\psi_i^{(0)} = E_i\psi_i^{(0)}; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.9)$$

donde

$$H_i^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U_i(r_i), \quad (1.10)$$

y

$$U_i(r_i) = \int V(r_{ij})\psi_j^{(0)*}(r_j)\psi_j^{(0)}(r_j)d\tau_j. \quad (1.11)$$

Si ahora se aplica la condición de autoconsistencia proponiendo para ello una función de prueba para cada una de las ecuaciones (1.9), con ayuda de esta función, se calcula el valor de  $U_i$  por medio de la ecuación (1.11). El valor que se obtiene para la función  $U_i$  se aplica nuevamente en la ecuación (1.9) correspondiente para determinar una nueva función  $\psi_i^{(0)}$ . El método se repite hasta que se obtiene la misma función producto que la anterior, momento en el cual se obtiene la autoconsistencia y con ella un valor óptimo para  $U_i$ . El método se debe repetir para cada una de las N partículas, de forma tal que al final del proceso, la función de onda que representa al sistema se puede escribir como:

$$\Psi^{(0)}(r_i) = \psi_1^{(0)}(r_1)\psi_2^{(0)}(r_2)\dots\psi_N^{(0)}(r_N), \quad (1.12)$$

mientras que la energía del sistema se obtiene por medio de:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N. \quad (1.13)$$

Con esto, se tiene que el Hamiltoniano (1.6) se puede escribir como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \sum_{i \neq j}^N U(r_{ij}).$$

Que es una expresión general. Si ahora se aplica la expresión anterior a un átomo o ion multielectrónico se tiene:

$$H_{CC} = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]. \quad (1.15)$$

La diferencia entre la expresión (1.4) (sin el cuarto término) y la (1.15) se puede considerar como un potencial de perturbación:

$$H - H_{CC} = V = \sum_i^N \left[ -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.16)$$

La correspondiente ecuación de Schroedinger que se tiene que resolver para esta aproximación de campo central está dada por:

$$\sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \Psi = E_{CC} \Psi, \quad (1.17)$$

que puede separarse si se escoge una solución del tipo:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \phi_i(a^i) \quad \text{y} \quad E_{CC} = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (1.18)$$

Cada electrón que se mueve en el campo central  $U(r_i)$  deberá satisfacer ecuaciones que tengan la forma siguiente:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \phi(a^i) = E_{CC}(a^i) \phi(a^i), \quad (1.19)$$

donde  $(a^i)$  representa un conjunto de números cuánticos  $(nlm_i)$  que especifica el estado de movimiento de cada electrón en el campo central. Se puede hacer una separación adicional de las variables si se introducen las coordenadas polares  $(\theta, \phi, r)$  y se separan las eigenfunciones para un electrón en sus partes angular y radial. Las soluciones normalizadas que resultan para los estados ligados se pueden escribir como [35]:

$$\varphi(\alpha^i) = R_{nl}(r)Y_{lm_i}(\theta, \phi) / r^{-1}. \quad (1.20)$$

La función radial  $R_{nl}(r)$  depende de la función de energía potencial  $U(r)$  del campo central. Mientras que los armónicos esféricos están definidos por [35]:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi},$$

y

$$P_l^m = \frac{(1-w^2)}{2^l l!} \frac{d^{m+1}}{dw^{m+1}} (w^2 - 1)^l. \quad (1.22)$$

Ahora bien, las soluciones de la ecuación (1.17), con la debida inclusión del espín se pueden escribir como [35]:

$$\psi = \sum_i^N \varphi(\alpha^i), \quad (1.23)$$

donde  $\alpha_i$  representa a los números cuánticos  $(nlm_i, m_s)$  del  $i$ -ésimo electrón. Sin embargo, esta solución no es única porque se pueden obtener otras soluciones si se permutan las coordenadas de cualesquiera de los  $N$  electrones. Así, para cumplir con el principio de exclusión de Pauli se debe escoger una combinación lineal de forma tal que las funciones de onda resultantes sean siempre antisimétricas con respecto a la





Otra aproximación importante, es la de Russell-Saunders (RS). En esta aproximación se toma en cuenta explícitamente el tercer término de la expresión (1.4), con lo cual se tiene el Hamiltoniano siguiente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.26)$$

Las correcciones a la energía que se deben hacer a las soluciones que se obtuvieron anteriormente para la aproximación de campo central, se obtienen por medio de la diagonalización del Hamiltoniano  $-\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ , resolviendo el determinante siguiente:

$$\left| \left\langle \phi(a^i) \left| -\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \phi(a^j) \right\rangle - \Delta E \delta(i, j) \right| = 0. \quad (1.27)$$

Este determinante de grado n, contiene en el caso general n raíces  $\Delta E_i$ , que corresponden a las correcciones a la energía.

El Hamiltoniano en la aproximación de Russell-Saunders, conmuta con  $L^2, S^2, J^2$  y con las componentes z de los números angulares  $L_z, S_z$ , y  $J_z$ . Los números cuánticos  $L, S, J, M_J, M_S, M_L$ , son buenos números cuánticos para describir los estados RS. Sin embargo, como solo cuatro de ellos son independientes se acostumbra seleccionar el conjunto  $(SLJM_J)$ .

Los niveles de energía, no dependen de  $M_S$  ni de  $M_L$  por lo que la representación  $(SLM_L M_S)$  se puede cambiar por  $E(S, L)$ . Adicionalmente, como los estados  $(SLJM_J)$  se pueden representar como combinaciones lineales de los estados  $(SLJM_J)$ , los niveles de energía no dependen de  $J$  y  $M_J$ . Por lo tanto, en el esquema de Russell-Saunders los niveles de energía, llamados multipletes, se pueden representar por  $^{2S+1}L$ .

En la aproximación de Russell-Saunders el cuarto término de la ecuación (1.4), es decir, la interacción espín-órbita se considera como una pequeña perturbación a los estados. Con ayuda de la teoría de perturbaciones independientes del tiempo se hacen las correcciones a los niveles de energía los cuales están dados por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left\langle SLJM_J \left| \sum_i \lambda_i^{\ddot{}} \cdot \ddot{s}_i \right| S'L'J'M'_J \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \zeta(SL) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \end{aligned} \quad (1.28)$$

que dan lugar a la regla de Lande y desdobra los términos  $^{2S+1}L$ , en sus correspondientes componentes  $^{2S+1}L_J$ . Esta perturbación da origen a un desdoblamiento débil en los niveles asociados a  $SL$ , por lo que se conoce como desdoblamiento fino, o estructura fina.

Hasta aquí se tiene que en una primera aproximación los niveles de energía se identifican por su correspondiente configuración  $(n_1l_1)(n_2l_2)\dots(n_Nl_N)$ , la interacción electrostática entre los electrones desdobra los niveles de la configuración en sus diferentes componentes (SL). Cuando se agrega la interacción espín-órbita, esta rompe débilmente la degeneración en J, lo que conduce a la representación de los términos  $^{2S+1}L_J$ . Ahora bien, como J puede tener todos los valores comprendidos entre L+S y L-S, que hacen un total de 2S+1 componentes, entonces 2S+1 expresa la multiplicidad o número de líneas del multiplete; así, si 2S+1=1, el término se denomina singulete, si 2S+1=2, doblete, etc.

Otra aproximación importante es la que se conoce con el nombre de aproximación de acoplamiento intermedio que es muy útil para el caso de átomos o iones pesados, donde la interacción electrostática es aproximadamente del mismo orden que la interacción espín-órbita. Para este caso el Hamiltoniano de la expresión (1.4) se debe considerar de forma completa, esto es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i. \quad (1.4)$$

Este Hamiltoniano conmuta con  $S, L, M_L, M_S, J^2$  y  $J_z$ , pero no conmuta con  $L^2, S^2, L_z$ , y  $S_z$ . Esto ocasiona que  $J$  y  $M_J$ , sigan siendo buenos números cuánticos pero  $S, L, M_L, M_S$ , ya no. Para hacer las correcciones pertinentes al esquema de Russell-Saunders es necesario diagonalizar de manera simultánea las contribuciones

electrostática y espín órbita en la representación  $|SLJM_J\rangle$ , esto significa que se requiere resolver la ecuación dada por el determinante:

$$\left| \left\langle SLJM_J \left| \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right| S'L'J'M' \right\rangle - \Delta E(i, j) \right| = 0. \quad (1.29)$$

Ahora bien, debido a que los elementos de matriz de (1.29) son distintos de cero únicamente entre estados con el mismo valor de  $J$  ( $J$  es un buen número cuántico), el determinante (1.29) se puede dividir en subdeterminantes en donde cada uno está asociado a un valor particular de  $J$ . La solución para cada  $J$ , lleva una mezcla de estados SL dada por:

$$|[SL]JM_J\rangle = \sum A(SL)|SLJM_J\rangle. \quad (1.30)$$

El resultado que se obtiene en este esquema de acoplamiento intermedio es el rompimiento de la degeneración en  $J$  de los niveles  $SL$ , lo cual lleva a su vez a un rompimiento de la regla de los intervalos de Lande. En el esquema de acoplamiento intermedio los estados se identifican por la componente  $SL$  que mayor contribución presente en la mezcla, denotados dentro de un corchete para expresar que no son estados Puros.

Ahora bien, una vez que se han analizado en forma general, los diferentes esquemas de acoplamiento, es tiempo de regresar a la solución de campo central para calcular los elementos de matriz para los estados de la configuración  $f_N$  de iones de tierras raras.

En la solución de campo central se obtuvo un conjunto de funciones de onda antisimetrizadas de orden cero. Estas funciones se pueden usar para calcular los elementos de matriz de perturbaciones adicionales, obteniendo siempre los resultados en forma de producto de integrales radiales con sus respectivas partes angulares. Ahora bien, las partes angulares se pueden calcular en forma exacta utilizando métodos tensoriales y de teoría de grupos, y las integrales radiales se pueden evaluar como solución de la ecuación de onda radial, o se dejan como parámetros experimentales por determinar al hacer la medición de la perturbación. Lo que sigue ahora es encontrar una forma adecuada de etiquetar a los estados del ion. Para eso hay que regresar al Hamiltoniano del ion.

El cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano de perturbación se facilita mucho si se define un conjunto de estados base en función de algún esquema de acoplamiento conocido. Normalmente la aproximación se hace de tal forma que se considera solamente el conjunto de estados de la configuración particular que se está estudiando. Esto lleva a no tomar en cuenta las interacciones entre configuraciones diferentes, pero puede suceder que en algunas ocasiones la aproximación no sea válida. Para evitar esta dificultad se suele escoger un esquema de acoplamiento que se ajuste lo mejor posible al acoplamiento físico de la configuración en estudio. En algunas ocasiones, ninguno de los esquemas de acoplamiento establecidos se aproximará al acoplamiento físico del caso de interés. Sin embargo, aún en estos casos, todavía se pueden calcular los elementos de matriz del Hamiltoniano de perturbación en términos

de los estados base de algún esquema de acoplamiento establecido, y después se lleva a cabo una transformación para obtener el esquema de acoplamiento de interés. Un esquema de acoplamiento que se usa muy frecuentemente es el de Russell-Saunders (que se vio anteriormente). En este esquema se suma el momento angular orbital de los electrones para obtener un momento angular total  $L$ , y la misma operación se lleva a cabo con los espines para obtener un espín total  $S$ . A continuación  $L$  y  $S$  se acoplan para obtener un momento angular total  $J$ . Los números  $L$  y  $S$  se dice que definen un término de la configuración. En aquellas configuraciones donde se presente más de un término con los mismos valores de  $L$  y  $S$ , se tendrá que introducir un número cuántico adicional  $\tau$  para distinguir de forma apropiada estos términos. Aquí es conveniente señalar que para determinar de forma apropiada los posibles términos LS de una configuración solo se requiere considerar aquellos electrones que no se encuentran en capas cerradas, puesto que el momento angular neto de los electrones que se encuentran en capas cerradas es siempre igual a cero [36]. Así, para poder etiquetar de manera apropiada un estado base particular de una configuración se requiere especificar sus números cuánticos  $\tau SLJM$ , y se puede escribir como  $\psi(\tau SLJM)$ . Los elementos de matriz asociados a este estado se podrán escribir como  $\langle \tau SLJM | H_p | S' L' J' M' \rangle$ , donde  $H_p$  es el término en el Hamiltoniano que representa al sistema que da cuenta de la perturbación.

Desafortunadamente aparecen nuevos problemas cuando se intenta etiquetar de manera adecuada a los estados de la configuración  $f^N$  de los iones de tierras raras.

El problema fundamental reside en que frecuentemente se presentan estados que tienen los mismos números cuánticos  $LS$ , y por lo tanto, se deben agregar números cuánticos adicionales para permitir una adecuada diferenciación de estos estados recurrentes.

G. Racah [37] resolvió el problema de la clasificación sistemática de los estados para cualquier configuración  $f^N$ , de una forma bastante ingeniosa, utilizando para tal fin la teoría de grupos. El método de Racah consiste en clasificar al conjunto completo de los estados de la configuración  $f^N$  de acuerdo a sus propiedades bajo ciertas transformaciones de grupos. Las propiedades de estos grupos se usan para simplificar el cálculo de los elementos de matriz de los operadores tensoriales que corresponden a las interacciones que se estudian. Se puede describir la forma en que un estado particular se transforma bajo las operaciones de un grupo si se usan las representaciones irreducibles del grupo como etiquetas. Estas representaciones irreducibles juegan entonces un papel equivalente al de los números cuánticos. Un estudio bastante detallado de este método y su aplicación a la configuración  $f^N$  fue llevado a cabo por Judd [38].

Para poder calcular los niveles de energía de un átomo o ion polielectrónico, como es el caso de las tierras raras, normalmente se procede trabajando primero con los elementos de matriz del potencial electrostático perturbativo  $V$  definido por la expresión:

$$V = \sum_i^N \left[ -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.16)$$

El primer término es puramente radial, y contribuye a ocasionar el mismo desplazamiento de los niveles de energía que pertenecen a la misma configuración, sin afectar la estructura de los niveles. En el caso del segundo término, las cosas son diferentes, porque la interacción coulombiana repulsiva de los electrones,  $\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ , es diferente para distintos estados de la misma configuración. La sumatoria se extiende a todos los electrones. Aquí es conveniente no olvidar que los términos de las energías de una configuración que contiene capas completas son los mismos [35], excepto por un desplazamiento constante en la energía, el cual resulta ser el mismo para todos los términos. Por lo tanto, al considerar la estructura de los niveles de energía de una configuración, se puede restringir la sumatoria en la ecuación (1.5) a los electrones que se encuentran en capas parcialmente llenas. Esto significa que para calcular la estructura de los niveles de energía de una configuración, producida por una interacción repulsiva de tipo coulombiano, se deben calcular los elementos de matriz que tengan la forma siguiente:

$$\left\langle SLJM \left| \sum_{i \neq j} \frac{e}{r_{ij}} \right| \tau S'L'J'M' \right\rangle. \quad (1.31)$$

Puesto que el Hamiltoniano electrostático conmuta con los operadores de momento angular asociados a  $L^2, S^2, J$ , y  $M$ , los elementos de matriz serán diagonales en  $L$  y  $S$  (aunque no en  $\tau$ ), e independientes de  $J$  y  $M$ . El cálculo de los elementos de matriz de (1.31) se inicia expandiendo primero la interacción entre cada par de electrones  $i, j$  en



polinomios de Legendre del coseno del ángulo  $w_{ij}$  entre los dos vectores desde el núcleo hasta los electrones respectivos de forma tal que [35]:

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_f^k}{r_w^{k+1}} P_k(\cos w_{ij}), \quad (1.32)$$

donde  $r_f$  indica la distancia desde el núcleo (origen de coordenadas) al electrón más cercano, y  $r_w$  representa la distancia desde el núcleo hasta el electrón más lejano. Si ahora se usa el teorema de adición para armónico esféricos [35], se tiene:

$$P_k(\cos w_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_{kq}^*(\theta_i, \phi_j) = \sum_q (-1)(C_{-q}^{(k)})_i (C_q^{(k)})_j,$$

el cual se reduce a:

$$P_k(\cos w_{ij}) = (C_i^{(k)} \bullet C_j^{(k)}). \quad (1.33)$$

Por lo tanto, la ecuación (1.31) se puede escribir como:

$$\left\langle \tau_{SLJM} \left| \sum_{ifj} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \tau'_{S'L'J'M'} \right\rangle = \sum_k e^2 \left\langle \tau_{SL} \left| \sum_{ifj} \frac{r_f^k}{r_w^{k+1}} (C_i^{(k)} \bullet C_j^{(k)}) \right| \tau'_{S'L'} \right\rangle. \quad (1.34)$$

Para seguir adelante con la ecuación anterior existen dos caminos, uno es el método de los determinantes de J.C. Slater [27], que no es muy eficiente, y el otro, es el método de los operadores de G. Racah [39]. El método de Racah es una continuación del trabajo original de E.U. Condon y G.H. Shorthley [40] para calcular elementos de matriz. En el libro de B.R. Judd [38], se presenta una excelente revisión de la aplicación de estos métodos tensoriales a las configuraciones  $f^N$ , por lo que en este trabajo solo se hará una síntesis de los resultados más importantes de la teoría.

Un operador tensorial irreducible de rango  $k$ ,  $T^{(k)}$ , se define como una colección de componentes  $2k + 1$  dadas por:

$$T_k^{(k)}, T_{k-1}^{(k)}, \dots, T_q^{(k)}, \dots, T_{-k}^{(k)},$$

las cuales se transforman bajo rotaciones de acuerdo con la ecuación:

$$T^{(k)}(\text{nuevo}) = \sum_{q'} \mathfrak{S}_{qq'}^{(k)} T_{q'}^{(k)}(\text{anterior}),$$

donde  $\mathfrak{S}^k$  es una matriz de rotación de rango  $k$ .

Debido a su gran utilidad, G. Racah definió tensores irreducibles,  $C^{(k)}$ , los cuales se transforman como armónicos esféricos, con componentes dadas por:

$$C_q^{(k)} = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq},$$

donde  $Y_{kq}$  representa a un armónico de rango  $k$ .

Las componentes  $2k+1$  del operador  $T^{(k)}$ , satisfacen la misma regla de conmutación con respecto al momento angular  $J$ , así como con respecto a los operadores armónicos esféricos  $Y_{kq}$ , es decir,

$$[(J_x \pm iJ_y), T_q^k] = [(k \sim q)(k \pm q + 1)]^{1/2} T_{q\pm 1}^{(k)}, \quad (1.35a)$$

y

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \dots \quad (1.35b)$$

Así,  $C_i^{(k)}$  y  $C_j^{(k)}$ , en la expresión (1.33), son operadores tensoriales, y la evaluación de los elementos de matriz se hace posible si se tiene un buen método para calcular elementos de matriz de operadores tensoriales.

La dependencia de  $m$  de los elementos de matriz de  $T_q^{(k)}$  en el esquema  $jm$  está dada por el teorema de Wigner-Eckart [41] que permite obtener explícitamente la dependencia de  $M_j$  de los elementos de matriz por medio de la ecuación:

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \langle \alpha j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

El último factor es un símbolo  $3-j$  que está relacionado con los coeficientes de Clebsch-Gordon [35] por la expresión:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 - m_3). \quad (1.37)$$

Los símbolos  $3-j$  tienen propiedades de simetría tales que una permutación par de sus columnas lo deja invariante, mientras que una permutación impar lo multiplica por  $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ , como sucede al hacer una inversión de los índices  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ . Además el símbolo  $3-j$  es cero, a menos que se cumpla que  $m_1+m_2+m_3=0$ , y que las condiciones triangulares siguientes también se cumplan [35]:

$$j_1 + j_2 - j_3 \geq 0; \quad j_1 - j_2 + j_3 \geq 0; \quad -j_1 + j_2 - j_3 \geq 0; \quad (1.38)$$

De las restricciones anteriores se obtiene, que para símbolos diferentes de cero, la ecuación (1.36) presenta elementos de matriz diferentes de cero solo si

$$j + j' \geq k \geq |j - j'| \quad \text{y} \quad m - m' = q.$$

El elemento de matriz en el lado derecho de la ecuación (1.26) se conoce como elemento de matriz reducida, y está indicado por las barras dobles del valor absoluto. Finalmente, aparte de los símbolos  $3-j$ , existen símbolos  $6-j$  y  $9-j$  [42]. A manera de ejemplo, el símbolo  $6-j$  está asociado con transformaciones entre esquemas de acoplamiento de tres momentos angulares y se define como:

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} [j_{12}, j_{23}]^{-1/2} x((j_1 j_2) j_{12}, j_3; J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}; J). \quad (1.39)$$

En lo que sigue se hará uso de la abreviación  $[a, b, c, \dots] = (2a+1)(2b+1)(2c+1)\dots$

El símbolo  $6-j$  es invariante con respecto a cualquier permutación de sus columnas o intercambio de sus renglones superior e inferior, y solo es diferente de cero si se satisfacen las condiciones triangulares de la ecuación (1.36) para las cuatro triadas siguientes:

$$(j_1 j_{23} J), (j_{12} j_3 J), (j_1 j_2 j_{12}), \text{ y } (j_2 j_3 j_{23}).$$

Por otra parte, el símbolo  $9-j$  está asociado con las transformaciones entre esquemas de acoplamiento de cuatro momentos angulares y se define por:

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{matrix} \right\} = \frac{((j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}; J | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}; J)}{[j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{1/2}} \quad (1.40)$$

o

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{matrix} \right\} = \sum_i (-1)^{2t} (2t+1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & J & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & t & j_{24} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{24} & J \\ t & j_1 & j_3 \end{matrix} \right\}. \quad (1.41)$$

Una permutación par de las filas o columnas, o una transposición de filas o columnas, deja el símbolo  $9-j$  sin cambio pero una permutación impar multiplica el símbolo por  $(-1)^r$ , donde  $r$  es la suma de sus nueve argumentos. Si uno de los argumentos es cero, se reduce a un símbolo  $6-j$ , dado por

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & o \end{matrix} \right\} = (-1)^{b+c+d+g} ([c, g]^{-1/2}) \left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ e & d & g \end{matrix} \right\} \delta(c, f) \delta(g, h). \quad (1.42)$$

Ahora es tiempo de analizar las propiedades de conmutación de los operadores tensoriales  $T^{(k_1)}$  y  $U^{(k_2)}$  que operan en partes diferentes de un sistema, por ejemplo  $T^{(k_1)}$  opera sobre las coordenadas de una partícula 1 y  $U^{(k_2)}$  opera sobre las coordenadas de una partícula 2 como hacen las  $C^{(k)}$ 's en la ecuación (1.34). Considérese un operador tensorial  $X_Q^{(k)}$  que satisface las relaciones de conmutación de la ecuación (1.35) y que se obtiene del producto de los operadores tensoriales  $T^{(k_1)}$  y  $U^{(k_2)}$  tal que

$$X_Q^{(k)} = [T^{(k)} x U^{(k_2)}]_Q^{(k)}. \quad (1.43)$$

Entonces se requiere evaluar el elemento de matriz siguiente:

$$\langle \alpha_{j_1 j_2 j m} | X_Q^{(k)} | \alpha'_{j'_1 j'_2 j' m'} \rangle, \quad (1.44)$$

donde los números  $j_1 j_2$  y  $j_m$  se refieren a las partes 1,2 y al sistema total, respectivamente y  $\alpha$  se refiere a los números cuánticos adicionales que se requieran para especificar adecuadamente a los estados. Si se aplica el resultado de la ecuación (1.36), se obtiene la dependencia de  $m$  de la ecuación (1.44) dada por

$$= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & K & j \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha_{j_1 j_2 j} | X^{(k)} | \alpha'_{j'_1 j'_2 j'} \rangle. \quad (1.45)$$

El elemento de matriz reducida del lado derecho se puede escribir en términos de los elementos de matriz reducidos de  $T^{(k_1)}$  y  $U^{(k_2)}$  con lo que se obtiene [38]

$$\langle \alpha_{j_1 j_2 j} | X^{(k)} | \alpha'_{j'_1 j'_2 j'} \rangle = \sum_{\alpha'} \langle \alpha_{j_1} | T^{(k_1)} | \alpha''_{j'_1} \rangle \langle \alpha''_{j'_1} | U^{(k_2)} | \alpha'_{j'_2} \rangle x([j, j', K])^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ j & j' & k \end{Bmatrix}. \quad (1.46)$$

El producto escalar  $(T^{(k)} \bullet U^{(k)})$  se define como:

$$(T^{(k)} \bullet U^{(k)}) \equiv \sum_q (-1)^q T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)}. \quad (1.47)$$

Así, los elementos de matriz del producto escalar en el esquema  $\alpha j_1 j_2 j m$  se pueden determinar haciendo  $k = 0$  y  $k_1 = k_2 = k$  en la ecuación (1.36) y notando que

$$(T^{(k)} \bullet U^{(k)}) = (-1)^k (2k + 1)^{1/2} [T^{(k)} x U^{(k)}]^{(0)}$$

con lo que se tiene

$$\langle \alpha j_1 j_2 j m | (T^{(k)} \bullet U^{(k)}) | \alpha' j'_1 j'_2 j' m' \rangle = \delta(j, j') \delta(\alpha, \alpha') (-1)^{j'_1 + j'_2 + j} \cdot \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k \\ j'_2 & j_2 & j \end{Bmatrix} \sum_{\alpha'} \langle \alpha j_1 | T^{(k)} | \alpha'' j'_1 \rangle \langle \alpha'' j_2 | U^{(k)} | \alpha' j'_2 \rangle. \quad (1.48)$$

Por lo tanto, para determinar el elemento de matriz reducida de  $T^{(k)}$  que opera solo en la parte 1 en el esquema  $\alpha j_1 j_2 j$  se pone  $k_2 = 0$  y  $U^{(k)} = 1$  en la ecuación (1.46) se tiene:



$$\langle \alpha_{j_1 j_2 j} \| T^{(k)} \| \alpha_{j'_1 j'_2 j'} \rangle = \delta(j_2, j'_2) (-1)^{j_1 + j_2 + j' + k} ([j, j'])^{1/2} \langle \alpha_{j_1} \| T^{(k)} \| \alpha_{j'_1} \rangle \left\{ \begin{matrix} j & j' & k \\ j'_1 & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\}, \quad (1.49)$$

y para  $U^{(k)}$  que opera solo en la parte 2 se tiene de forma semejante:

$$\langle \alpha_{j_1 j_2 j} \| U^{(k)} \| \alpha_{j'_1 j'_2 j'} \rangle = \delta(j_1, j'_1) (-1)^{j_1 + j'_2 + j + k} ([j, j'])^{1/2} \langle \alpha_{j_2} \| U^{(k)} \| \alpha_{j'_2} \rangle \left\{ \begin{matrix} j & j' & k \\ j'_2 & j_2 & j_2 \end{matrix} \right\}. \quad (1.50)$$

Finalmente, es importante mencionar que en estos casos los elementos de matriz de los operadores tensoriales son diagonales en todos los números cuánticos de las partes del sistema en las que opera.

## 1.3 Propiedades ópticas de iones de tierras raras en un sólido cristalino

### 1.3.1 Hamiltoniano de campo cristalino

Anteriormente se vio que una de las características más importantes de los iones de tierras raras, es que los electrones 4f que intervienen en las transiciones ópticas se encuentran blindados por las capas  $5s^25p^6$ . Este blindaje trae como consecuencia que las posiciones de los diferentes grupos de líneas resulten poco afectados al introducir al ion en diferentes matrices cristalinas. Esto significa que las posiciones de los niveles de energía del ion resultan relativamente poco afectadas por su entorno, por lo que pueden correlacionarse con las posiciones de los niveles de energía de la configuración  $4f^N$  del ion libre. En la Fig. 1.3.1 se presenta el diagrama de energía para la serie de los lantánidos, desarrollado por el profesor Dieke a partir de sus resultados en  $\text{LaCl}_3$  [43]. Este diagrama sirve como patrón para identificar los distintos iones de tierras raras en diferentes matrices cristalinas.

Para un átomo o ion libre existe simetría esférica, y cada nivel es  $2J + 1$  veces degenerado. Sin embargo, si el ion se coloca en un medio cristalino, se pierde la simetría esférica, y cada nivel de energía se desdobla como consecuencia de la acción del campo eléctrico (efecto Stark) debido al entorno del ion. Generalmente, el entorno del ion posee alguna simetría bien definida (de menor simetría que la esférica), y el grado en el cual se remueve la degeneración  $2J + 1$  dependerá de la simetría puntual en la posición donde se encuentra el ion de tierra-rara.

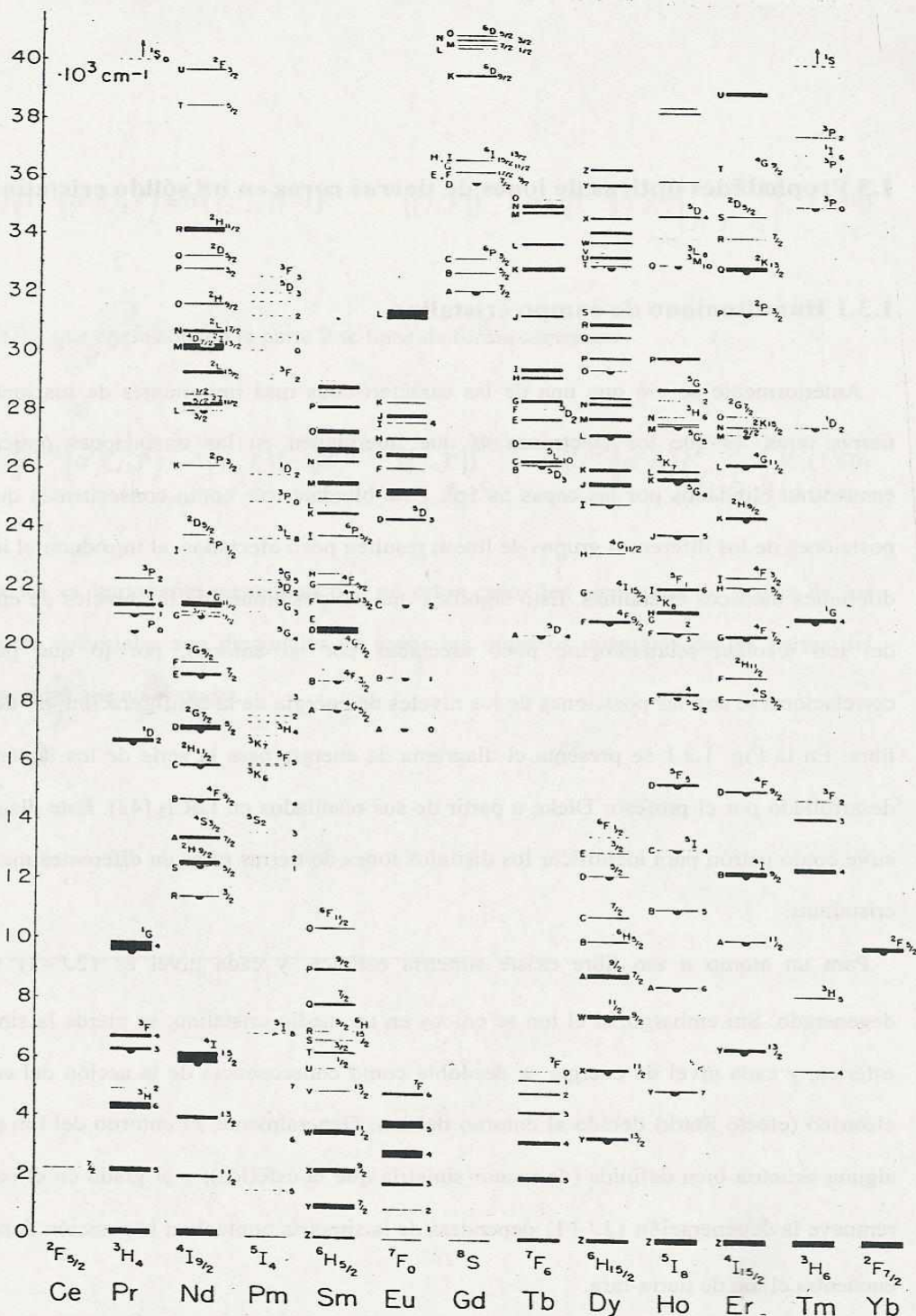


Figura 1.3.1. Niveles de energía de iones de tierras raras trivalentes en  $\text{LaCl}_3$ . La anchura de los niveles indica el desdoblamiento debido al campo cristalino. Los semicírculos indican estados fluorescentes [43].

El teorema de Kramers [41] afirma que para sistemas electrónicos de número impar se presenta una doble degeneración en la energía de los estados que no puede ser removida por campo eléctrico alguno. Esta degeneración solo se puede remover por medio de la aplicación de un campo magnético o por interacciones de intercambio [35].

Un ion incorporado en un cristal se encuentra sometido a la acción del campo eléctrico (campo cristalino) de la red, el cual ocasiona una ruptura de la degeneración de los niveles de energía del ion libre. Como regla general, los niveles de energía se desdoblan debido al efecto de campo cristalino, de tal forma que el espectro del ion se vuelve más complejo. Para el caso de iones de tierras-raras trivalentes los desdoblamientos son pequeños ( $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [45].

Para un tipo particular de ion de tierra rara en un cristal, la energía, o la longitud de onda, para cada pico de las bandas de absorción, o de luminiscencia, dependerá de las distintas contribuciones a la energía del Hamiltoniano que representa al ion.

El Hamiltoniano  $H$  para un ion que se encuentra inmerso en una matriz cristalina se puede escribir como [31]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_l \lambda_l \vec{l} \cdot \vec{s}_{ij} + \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \phi_i), \quad (1.51)$$

donde

$$H_{CC} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (\text{Hamiltoniano de campo central del ion libre})$$

$$H_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (\text{interacción electrostática repulsiva})$$

$$H_{so} = \sum_I \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_{ij}, \quad (\text{interacción espín-órbita})$$

$$H_{PCC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \phi_i). \quad (\text{perturbación de campo cristalino})$$

La expresión (1.5.1) se puede escribir como:

$$H = H_{CC} + H_{ee} + H_{so} + H_{PCC} = H_0 + H_{PCC} \quad (1.5.2)$$

Los tres primeros términos contribuyen al Hamiltoniano de ion libre  $H_0$ , mientras que el término  $H_{PCC}$  toma en cuenta el efecto de la red cristalina sobre los niveles de energía del ion.

La diagonalización del Hamiltoniano (1.5.2) es una tarea muy compleja, de tal forma que es mejor usar métodos aproximados. Tres casos pueden presentarse dependiendo del orden de magnitud relativa de los diferentes términos. La aplicación de cada caso dependerá del tipo de ion [45]:

(1)  $H_{PCC} > H_{ee} > H_{so}$ , (aproximación de campo cristalino fuerte)

(2)  $H_{ee} > H_{PCC} > H_{so}$ , (aproximación de campo cristalino medio)

(3)  $H_{ee} > H_{so} > H_{PCC}$ . (aproximación de campo cristalino débil)

La aproximación de campo cristalino débil se aplica a los iones de tierras-raras debido al efecto pantalla de las capas  $5s^25p^6$  sobre la capa f.

Aunque los iones en un sólido están vibrando constantemente, por simplicidad, se supondrá que el ion dopante y sus vecinos de la red se encuentran fijos en sus posiciones promedio, es decir, se supone que el campo cristalino es de naturaleza electrostática. Esta suposición es una buena aproximación para calcular niveles de energía. La parte del campo cristalino que depende del tiempo es importante en lo que se refiere a la forma e intensidad de las transiciones [35].

La teoría de campo cristalino considera el efecto de los iones vecinos sobre el ion de tierra rara por medio de un campo electrostático que tiene la simetría adecuada en el sitio del ion. En una primera aproximación se puede considerar que el cristal está compuesto por cargas puntuales, localizadas en las posiciones cristalográficas de los átomos. Sin embargo, esta aproximación es poco realista. Una aproximación que se ajusta mucho mejor a la situación real se basa en las siguientes suposiciones:

- Todos los iones que forman parte del cristal están fijos, por lo que no es necesario considerar el efecto de las vibraciones de la red sobre los niveles de energía del ion de tierra-rara.
- Los electrones 4f de un ion de tierra-rara no interactúan con los electrones 4f de otro ion de tierra rara.
- Los electrones 4f son independientes entre sí.
- El cristal se puede modelar por medio de una distribución espacial de carga  $\rho(\vec{R})$ , de forma tal que exista la posibilidad de traslape de las distribuciones de carga de los iones vecinos y los electrones 4f.

De acuerdo con las suposiciones anteriores, el Hamiltoniano perturbativo  $H_{PCC}$  está dado por:

$$H_{PCC} = \sum_i \frac{e\rho(\vec{R})dV}{|\vec{R} - \vec{r}_i|}, \quad (1.53)$$

donde  $\vec{r}_i$  es el vector de posición del electrón de valencia del ion de tierra-rara, y  $\rho(\vec{R})$  es la densidad de carga del cristal en la posición  $\vec{R}$ .

En lo que sigue se supondrá que los eigenvalores y las eigenfunciones de  $H_0$  se conocen, y se considerará a  $H_{PCC}$  como una perturbación a determinar. Ahora bien, no se debe olvidar que las eigenfunciones del Hamiltoniano no perturbado  $H_0$  presentan

simetría esférica, por lo que es recomendable hacer una expansión de  $H_{PCC}$  en términos de armónicos esféricos. Si se hace esto se tiene:

$$H_{PCC} = - \sum_{i,k,q} \frac{4\pi e}{2k+1} \int \rho(\ddot{R}) (-1)^q Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i) Y_{k,-q}(\theta, \phi) \frac{r_f^k}{r_w^{k+1}} dV, \quad (1.54)$$

donde  $q$  toma los valores  $-k, -k+1, \dots, +k$ .

La expresión (1.54) se puede escribir en una forma equivalente

$$H_{PCC} = - \sum_{i,k,q} e \int (-1)^q \rho(\ddot{R}) C_q^k(\theta_i, \phi_i) C_{-q}^k(\theta, \phi) \frac{r_f^k}{r_w^{k+1}} dR, \quad (1.55)$$

Si ahora se definen los parámetros de campo cristalino  $B_q^k$  como:

$$B_q^k(\ddot{r}_i) = -e \int (-1)^q \rho(\ddot{R}) C_{-q}^k(\theta, \phi) \frac{r_f^k}{r_w^{k+1}} dR, \quad (1.56)$$

se tiene que todas las integrales radiales son absorbidas por estos parámetros. La teoría de grupos permite determinar los términos  $B_q^k$  que pueden ser diferentes de cero para todas las simetrías posibles. Estos términos se presentan en la Tabla 1.2 para diferentes simetrías puntuales.

Con ayuda de la expresión (1.56), la ecuación (1.55) se puede escribir como:



$$H_{PCC} = -\sum_{k,q} B_q^k(\vec{r}_i) \sum_i C_q^k(\theta_i, \phi_i). \quad (1.57)$$

El primer término de la expansión (1.57) se obtiene de hacer  $k = q = 0$  y es esféricamente simétrico. Este término es por mucho el término más importante en la expansión. En una primera aproximación este término proporciona un corrimiento uniforme de todos los niveles de la configuración, y por lo tanto se puede ignorar al menos en lo que concierne desdoblamiento de los niveles de energía del campo cristalino. Su influencia se debe tomar en cuenta solo cuando se consideren interacciones de segundo orden con otras configuraciones [35]. Si solo se consideran electrones f, los términos en la expansión con  $k \leq 6$  son diferentes de cero. Adicionalmente, todos los términos con k impar desaparecen para electrones que solo contengan electrones equivalentes (son aquellos que tienen los mismos valores de n y l).

Así por ejemplo, para la configuración  $f^N$  los elementos de matriz de  $H_{PCC}$  se pueden calcular por medio de la técnica de operadores tensoriales [38]:

$$\begin{aligned} \langle f^N \alpha SLJ_Z | H_{PCC} | f^N \alpha' S' L' J'_Z \rangle &= \sum_{k,q} \left\{ B_q^k \langle f^N \alpha SLJ_Z | U_q^k | f^N \alpha' S' L' J'_Z \rangle \right\} \\ &\cdot \langle f || C^{(k)} || f \rangle, \end{aligned} \quad (1.58)$$

donde los elementos de matriz del operador tensorial  $U_q^k$  son diagonales en el espín S.

Tabla 1.2. Parámetros de campo cristalino distintos de cero para diferentes grupos puntuales.

Grupo puntual	$B_q^k$
$C_1, C_i$	todos $B_{kq}$ ( $B_1^2$ real)
$C_2$	
$C_s$	$B_0^2, RB_2^2, B_0^4, B_2^4, B_4^4, B_0^6, B_2^6, B_4^6, B_6^6$
$C_{2h}$	
$D_2$	
$C_{2v}$	$B_0^2, RB_2^2, B_0^4, RB_2^4, RB_4^4, B_0^6, RB_2^6, RB_4^6, RB_6^6$
$D_{2h}$	
$C_4$	
$S_4$	$B_0^2, B_0^4, RB_4^4, B_0^6, B_2^6, RB_4^6$
$C_{4h}$	
$D_4$	
$C_{4v}$	$B_0^2, B_0^4, RB_4^4, B_0^6, RB_4^6$
$D_{2d}$	
$D_{4h}$	
$C_3, S_6$	$B_0^2, B_0^4, RB_3^4, B_0^6, B_3^6, B_6^6$
$D_3$	
$C_{3v}$	$B_0^2, B_0^4, RB_4^4, B_0^6, RB_4^6$
$D_{3d}$	
$B_0^4, B_0^6$	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_6^6$
$T, T_d$	
$T_h$	$B_0^4, B_0^6$
$O, O_h$	

Si se evalúan estos elementos se tiene:

$$\langle f^N \alpha SL J J_z | U_q^k | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle = (-1)^{j-j_z} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \langle f^N \alpha SL J \| U^{(k)} \| f^N \alpha' S' L' J' \rangle, \quad (1.59)$$

donde

$$\langle f^N \alpha SL J \| U^{(k)} \| f^N \alpha' S' L' J' \rangle = (-1)^{S+L'+J+K} \{(2J+1)(2J'+1)\}^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{pmatrix} \langle f^N \alpha SL \| U^{(k)} \| f^N \alpha' S' L' \rangle \quad (1.60)$$

Como  $H_{PCC}$  es una interacción de carácter eléctrico, no puede actuar sobre el espín, por lo que  $S = S'$ .

Los elementos de matriz doblemente reducidos de (1.60) se pueden calcular o se pueden obtener directamente de tablas reportadas en la literatura [46]. B.R. Judd en 1959 obtuvo una tabulación para  $f^N$  [47], y de paso analizó las propiedades teóricas de grupo de estos operadores.

Aquí es conveniente hacer un par de precisiones: (a) los términos  $U_0^k$  originan un desdoblamiento de los niveles de energía con diferentes  $J_z$ . (b) Los términos  $U_q^k$  mezclan estados para los cuales se cumple  $J_z - J'_z = q$ . Esto complica las cosas porque como resultado de esta mezcla,  $J$  y  $J_z$  dejan de ser buenos números cuánticos.

Los valores de  $k$  y  $q$  están limitados a la simetría puntual en el sitio en el que se encuentra el ion, puesto que el Hamiltoniano debe de ser invariante bajo las operaciones del grupo de simetría puntual. Si por otro lado, se restringe el análisis a estados que presenten la misma paridad,  $k$  tendrá solamente valores pares [35].

El factor de la expresión (1.58) se puede escribir como:

$$\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle = \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

que para  $\langle f \| C^{(k)} \| f \rangle$  se convierte en:

$$\langle f \| C^{(k)} \| f \rangle = \begin{cases} -2\sqrt{7/15} & \text{para } k = 2 \\ \sqrt{14/11} & \text{para } k = 4 \\ -10\sqrt{7/429} & \text{para } k = 6 \\ 0 & \text{para } k \neq 0, 2, 4 \end{cases} \quad (1.62)$$

La construcción de la matriz de energía dependerá del ion de interés. Para el caso del ion  $Nd^{3+}$ , la matriz de energía que se obtiene, si solo se consideran los términos de ion libre, es de 41x41.

Sin embargo, al introducir al ion en un cristal se debe tomar en cuenta la simetría del ion en el cristal. Así por ejemplo, para la simetría  $C_{3v}$  la matriz de energía se obtiene de considerar solo parámetros de campo cristalino reales, con lo cual la matriz será de  $364 \times 364$ , obteniéndose al digonalizar 182 niveles de energía doblemente degenerados (dobletes Kramer).

Para finalizar esta sección, considérese una simetría  $D_{3h}$ , que tiene un plano imagen perpendicular a un eje  $C_3$ . El campo eléctrico debe presentar esta simetría, y por lo tanto si se lleva a cabo una rotación de  $2\pi/3$  radianes, seguida de una reflexión, en el  $H_{PCC}$ , el nuevo  $H_{PCC}$  puede ser igualado al  $H_{PCC}$  original solo si  $q = 0$  o  $\pm 6$ . Así dentro de una configuración  $f^N$  pura, el Hamiltoniano perturbativo  $H_{PCC}$  para una simetría  $D_{3h}$  debe escribirse como:

$$H_{PCC} = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}),$$

donde se hace uso del hecho de que el potencial es real y hermitiano, esto es,

$$B_q^{(k)} = (-1)^q B_{-q}^{k*},$$

y se entiende que los  $C_q^{(k)}$  se deben sumar sobre todos los electrones de la configuración.

### 1.3.2 Espectros de absorción de iones dopantes en sólidos cristalinos

En esta sección se hace un breve resumen de algunas ideas importantes acerca de la interacción radiación-ion dopante. Se hace uso de un modelo de dos niveles de energía para cada ion dopante en un sólido y poder obtener así, algunas fórmulas espectroscópicas de uso muy común en la espectroscopia de absorción [31,43,48,49].

Cuando un haz de radiación atraviesa un medio material experimenta diversos procesos de interacción, que incluyen dispersión, absorción, emisión espontánea y emisión estimulada. Los procesos de absorción y dispersión implican una reducción en la intensidad  $I$  del haz, que puede describirse por medio de la ecuación siguiente [3]:

$$\frac{dI}{dx} = -(\mu_v + \alpha_v)I_v, \quad (1.63)$$

es decir,

$$I_v(x) = I_v(0)e^{-\mu_v x}, \quad (1.64)$$

donde  $x$  representa el grueso del material.  $\mu_v$  es el coeficiente de extinción, resultado de la suma de los coeficientes de dispersión  $\mu_s$  y  $\alpha_v$ . Sin embargo, si se considera que el medio es idealmente homogéneo, el proceso de dispersión puede despreciarse (aunque es un mecanismo relevante de pérdidas en láseres), por lo que no se considerará más en este trabajo.

Supóngase que se hace incidir radiación electromagnética sobre un medio óptimamente inerte que contiene iones dopantes óptimamente activos. A medida que la radiación viaja a través del medio, su intensidad disminuye debido a que los iones absorben parte de la energía de la onda incidente. Para estudiar este proceso se modela cada ión dopante como un sistema electrónico compuesto de dos niveles de energía. Se supone además que el medio contiene  $n_0 = n_1 + n_2$  iones, de los cuales  $n_1$  se encuentran en el estado base y  $n_2$  en el estado excitado. Con esto, la variación de energía en el haz incidente se puede asociar con tres procesos:

(1) La absorción de radiación de los iones dopantes que se encuentran en el estado base.

(2) La emisión de radiación estimulada de los iones dopantes que se encuentran en el estado excitado.

(3) La emisión de radiación espontánea de los iones dopantes que se encuentran en el estado excitado.

Antes de seguir adelante, es necesario definir con precisión la simbología que se va a utilizar:

$\rho_\nu = (\theta, \phi, \pi)$  representa a la densidad de energía del haz por unidad de frecuencia por unidad de ángulo sólido ( $erg.seg.cm^3$ ),

$A(\theta, \phi, \vec{\pi})$  representa la probabilidad por unidad de tiempo por unidad de ángulo sólido de la emisión espontánea de un fotón en la dirección  $(\theta, \phi)$  con polarización  $\vec{\pi}$  ( $s^{-1}$ ),

$n_1, n_2$  representa la densidad de los iones absorbentes en el estado base y en el estado excitado ( $cm^{-3}$ ),

$g_1, g_2$  representa la degeneración del estado base y del estado excitado,

$v \left( = \frac{c}{n} \right)$  representa la rapidez de la luz en el medio ( $cm.s^{-1}$ ),

$g(\nu)$  representa la forma de línea normalizada de la transición ( $s$ ),

$w_{21} (= B_{21} \rho_\nu)$  representa la probabilidad por emisión inducida por unidad de tiempo ( $s^{-1}$ ),

$w_{12} (= B_{12} \rho_\nu)$  representa la probabilidad de absorción inducida por unidad de tiempo ( $s^{-1}$ ).

Para lo que sigue, supóngase que se tiene un rayo de luz, polarizado linealmente en la dirección  $\vec{\pi}$ , que atraviesa un medio absorbente compuesto de iones con dos niveles de energía, en la dirección  $(\theta, \phi)$ .



La expresión para la probabilidad de emisión inducida está dada por [31]:

$$w_{21} = \frac{c^3}{h\nu^3 n^3} A(\theta, \phi, \vec{\pi}) \rho_\nu(\theta, \phi, \vec{\pi}). \quad (1.65)$$

Si la transición es isotrópica

$$A(\theta, \phi, \vec{\pi}) = A = cte = \frac{1}{\tau_R},$$

donde  $\tau_R$  representa la vida media radiativa del estado excitado.

La densidad de energía del haz incidente que atraviesa el medio experimenta un decremento en la energía dado por [31]:

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = n_1 w_{12} h\nu g(\nu) - n_2 w_{21} h\nu g(\nu) + n_2 A h\nu g(\nu), \quad (1.66)$$

que para el caso de una transición isotrópica se puede escribir como:

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = h\nu B_{12} n_1 \rho_\nu g(\nu) - h\nu B_{21} n_2 \rho_\nu g(\nu) + \frac{n_2 h\nu}{\tau_R} g(\nu). \quad (1.67)$$

Donde el primer término de (1.67) corresponde a la absorción de energía de los iones dopantes que se encuentran en el estado base. El segundo término corresponde a la emisión de energía estimulada de los iones dopantes que se encuentran en el estado excitado. El tercer término corresponde a la emisión espontánea, pero si se considera que esta radiación se distribuye por igual en todas direcciones (no hay dirección privilegiada), se puede considerar que no contribuye al haz de manera significativa, por lo que este término se puede despreciar, con lo cual (1.67) se puede describir como:

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = h\nu B_{12} n_1 \rho_\nu g(\nu) - h\nu B_{21} n_2 \rho_\nu g(\nu). \quad (1.68)$$

Si se multiplican ambos lados de la expresión (1.68) por  $dt$  y se considera que en ese intervalo de tiempo la radiación recorre una distancia en el medio  $dx = \frac{c}{n} dt$ , donde  $n$  es el índice de refracción del medio, se tiene que

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \left[ \frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right] B_{21} \rho_\nu g(\nu) dx. \quad (1.69)$$

La solución de esta ecuación no es trivial [3] dado que  $n_1$  y  $n_2$  pueden ser funciones de la energía del haz, por lo que es conveniente considerar dos casos límite. Sin embargo, antes de hacer esto, conviene encontrar una expresión para  $n_1$  y  $n_2$  que ayude a simplificar la expresión (1.69). A continuación se muestra como se lleva a cabo esto.

Si las poblaciones  $n_1$  y  $n_2$  se relacionan con las probabilidades de transición de subida y de bajada entre el estado base y el estado excitado, en ausencia de radiación, se deben cumplir las siguientes expresiones [31]:

$$\frac{dn_1}{dt} = n_2 p_{21} - n_1 p_{12}$$

y (1.70)

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 p_{12} - n_2 p_{21}$$

Si además el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, se tiene:

$$\frac{dn_1^e}{dt} = \frac{dn_2^e}{dt} = 0. \quad (1.71)$$

En el estado de equilibrio termodinámico las poblaciones  $n_1^e$  y  $n_2^e$  deben satisfacer la siguiente expresión [48]:

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{p_{21}}{p_{12}} = e^{\Delta E / kT}, \quad (1.72)$$

de donde se tiene con ayuda de  $n_0 = n_1 + n_2$  que:

$$n_1^e = \frac{n_0}{1 + e^{\Delta E/kT}} = \frac{p_{21}n_0}{p_{12} + p_{21}} = p_{21}\tau n_0, \quad (1.73)$$

$$n_2^e = n_0 - n_1^e = \frac{n_0 e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{\Delta E/kT}} = p_{12}\tau n_0,$$

donde  $\tau = (p_{21} + p_{12})^{-1}$ . Además se tiene que,

$$n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e = \left[ p_{21} - \frac{g_1}{g_2} p_{12} \right] \tau n_0. \quad (1.74)$$

Las expresiones (1.73) proporcionan la distribución de los iones dopantes en los dos niveles de energía, cuando los iones no interactúan con la radiación electromagnética. Si ahora se considera que la radiación atraviesa el medio, las expresiones (1.73) deben modificarse. Las probabilidades de absorción y de emisión estimulada se denotan por  $w_{12}$  y  $w_{21}$  respectivamente, con esto, las poblaciones  $n_1$  y  $n_2$  se pueden escribir como [31]:

$$n_1 = \frac{(p_{21} + w_{21})n_0}{p_{21} + p_{12} + w_{21} + w_{12}}, \quad (1.75)$$

$$n_2 = \frac{(p_{12} + w_{12})n_0}{p_{21} + p_{12} + w_{21} + w_{12}}, \quad (1.76)$$

y adicionalmente:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + \left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right) w_{12} \tau}. \quad (1.77)$$

donde  $n_1^e$  y  $n_2^e$  están dados por las expresiones (1.73). Si ahora se sustituye  $w_{12} = B_{12} \rho v$  en (1.74) se tiene:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + \left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right) B_{12} \rho v \tau}. \quad (1.78)$$

Esta es la expresión que se estaba buscando. Este resultado puede ser analizado en dos casos límite que permiten simplificar la expresión (1.69).

**Caso I. Sea un haz de baja intensidad para el que se cumple  $B_{12} \rho v \tau \ll 1$ :**

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \approx n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e, \quad (1.79)$$

con lo cual (1.70) se puede escribir como:

$$-\frac{1}{\rho_v} \frac{d\rho_v}{dx} = \frac{h\nu}{v} B_{12} \left( n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu), \quad (1.80)$$

la cual puede ser integrada para obtener:

$$\rho_v(x) = \rho_v(0) e^{-\alpha_v x}, \quad (1.81)$$

que predice una atenuación exponencial de la densidad de energía e intensidad del haz.

El coeficiente de absorción  $\alpha_v$  de (1.81) está dado por [31]:

$$\alpha_v = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_R} \frac{g_2}{g_1} \left( n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu). \quad (1.82)$$

Si se integra (1.82) sobre el ancho de la curva de absorción se tiene:

$$\int \alpha_v d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_R} \frac{g_2}{g_1} n_1^e \left( 1 - \frac{g_1}{g_2} \frac{n_2^e}{n_1^e} \right) \quad (1.83)$$

Si  $\Delta\nu$  es la anchura media de la banda de absorción, se tiene la siguiente fórmula aproximada:

$$\alpha_v \approx \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_R} \frac{g_2}{g_1} \frac{n_1^e}{\Delta\nu} \left( 1 - \frac{g_1}{g_2} \frac{n_2^e}{n_1^e} \right) \quad (1.84)$$

Ahora bien, si el haz incidente es la única causa de excitación atómica para haces de baja intensidad,  $n_2$  es pequeño en comparación de  $n_1$ . Por lo tanto, si se integra (1.84) se tiene:

$$\int \alpha_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{n_1^e}{\tau_R}. \quad (1.85)$$

Esta expresión es muy importante, y se conoce como la fórmula fundamental de la espectroscopia de absorción. Esta expresión relaciona la vida media radiativa del estado excitado con el coeficiente de absorción. Adicionalmente,  $\int \alpha_\nu(\nu) d\nu$  es una medida de la fracción de radiación absorbida por el material de grosor unitario [43]. A nivel teórico, esta cantidad también puede calcularse por medio de la teoría de perturbaciones.

**Caso II. Sea un haz de alta intensidad para el que se cumple  $B_{12}\rho_\nu\tau \gg 1$ :**

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \approx \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{\left[1 + \frac{g_1}{g_2}\right] B_{12}\rho_\nu\tau}, \quad (1.86)$$

con lo cual (1.69) se puede escribir como:

$$\frac{d\rho_\nu}{dx} = -\frac{h\nu}{v} \frac{\left[ n_1^e - \left( \frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right] g(\nu)}{\left[ 1 + \frac{g_1}{g_2} \right] \tau} = cte. \quad (1.87)$$

Esta ecuación predice una disminución lineal de la intensidad del haz a través de la muestra, la cual corresponde a una saturación de la banda de absorción. En conclusión, el haz se atenúa en todos los casos con una ley que va desde un comportamiento lineal a exponencial. Es decir, en un sistema de dos niveles no es posible obtener amplificación del haz y, por lo tanto, el efecto láser.

Regresando a la ecuación (1.74) y tomando  $g_1 = g_2$  por simplicidad, se tiene que en el equilibrio termodinámico (1.69) se convierte en:

$$\frac{d\rho_\nu}{dx} = \frac{nh\nu}{c} [n_2^e - n_1^e] B_{21} \rho_\nu(\nu) dx. \quad (1.88)$$

Si por algún procedimiento (por ejemplo, utilizando un tercer nivel) es posible invertir las poblaciones de los dos niveles activos, es decir,  $n_2^e \gg n_1^e$ , entonces se tiene que:

$$\frac{d\rho_\nu}{dx} = \frac{nh\nu}{c} B_{21} g(\nu) \{n_2^e - n_1^e\} \rho_\nu(\nu) = \alpha \rho_\nu \quad \text{W o,} \quad (1.89)$$

lo que indica que se produce una amplificación exponencial del haz, es decir:



$$\rho_v(x) = \rho_v(0)e^{\alpha_v x}, \quad (1.90)$$

donde

$$\alpha_v = \frac{nh\nu}{c} B_{21} \{n_2^e - n_1^e\} g(\nu), \quad (1.91)$$

representa al coeficiente de amplificación. La ganancia  $G$  sobre una longitud  $x$  de material se obtiene por medio de :

$$G = \frac{\rho_v(x)}{\rho_v(0)} = e^{\alpha_v x}. \quad (1.92)$$

Una cantidad muy útil en espectroscopia es la sección transversal de absorción de una transición y se define como [31]:

$$\sigma \equiv \frac{\alpha_v}{n_1}, \quad (1.93)$$

donde  $n_1$  es la densidad de iones absorbentes en el estado base dada en  $cm^{-3}$  y  $\alpha_v$  representa el coeficiente de absorción. Una propiedad general de la sección transversal de absorción se puede derivar con ayuda de la fórmula fundamental de la espectroscopia de absorción (1.85):

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_R}, \quad (1.94)$$

donde  $g_1 = g_2$  representan los pesos estadísticos de los estados base y excitado, respectivamente,  $\lambda$  la longitud de onda de la transición en el medio y  $\tau_R \left( = \frac{1}{A_{21}} \right)$  la vida media radiativa del estado excitado. La vida media radiativa se puede representar como:

$$\frac{1}{\tau_R} = A_{21} = \frac{8\pi}{\lambda_0^2} \frac{g_1}{g_2} n^2 \int \sigma(\nu) d\nu. \quad (1.95)$$

Esta importante fórmula anterior relaciona la vida media radiativa de un estado excitado con la sección transversal integrada (que se obtiene a partir de medidas de absorción) de la transición del estado base al estado excitado.

Con ayuda de (1.95) y sabiendo que  $B_{21} = \nu^3 A / 8\pi h \nu^3$  [31] se pueden obtener dos de los coeficientes de Einstein

$$B_{21} = \frac{c}{h\nu n} \frac{g_1}{g_2} \int \sigma(\nu) d\nu = B_{12} \frac{g_1}{g_2}, \quad (1.96)$$

$$B_{12} = \frac{c}{h\nu n} \int \sigma(\nu) d\nu.$$

La sección transversal de absorción para los casos bipolar eléctrico y bipolar magnético se puede escribir como [31]:

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \left[ \left( \frac{E_{eff}}{E_c} \right)^2 \frac{1}{n} \right] f_{12}^{de}, \quad (1.97)$$

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} n f_{12}^{de}, \quad (1.98)$$

donde  $f_{12}^{de}$  y  $f_{12}^{dm}$  representan las constantes de oscilador bipolar eléctrico y bipolar magnético respectivamente. La constante de oscilador bipolar eléctrica está dada por [31]:

$$f_{12}^{de} = \frac{mc^3}{2e^2 w^2 \tau_R} \left( \frac{E_c}{E_{ef}} \right)^2 \frac{1}{n} \quad (1.99)$$

donde  $E_c$  es el valor promedio del campo eléctrico en el cristal.  $E_{ef}$  representa el campo eléctrico en el sitio del ion,  $n$  es el índice de refracción,  $w$  es la frecuencia del fotón incidente y  $\tau_R$  representa la vida media del estado excitado. Las constantes de oscilador de las líneas de absorción individuales en iones de tierras raras presentan magnitudes con un orden que va de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$ .

Cuando la banda de absorción presenta una forma gaussiana o lorentziana, la sección transversal para cada forma está dada por [31]:

$$\sigma_G(\nu) = \left[ \frac{2}{\Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_0} \right] \exp \left\{ - \left[ \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu} \sqrt{\ln 2} \right]^2 \right\}. \quad (1.100)$$

$$\sigma_L(\nu) = \frac{1}{4} (\Delta\nu)^2 \left[ \frac{2}{\pi \Delta\nu} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_0} \right] \left[ (\nu - \nu_0)^2 + \left( \frac{\Delta\nu}{2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (1.101)$$

donde  $\Delta\nu$  es la anchura de la banda de absorción a la mitad de la intensidad.

Las transiciones bipolares eléctricas y bipolares magnéticas se pueden identificar experimentalmente. El espectro de absorción se puede obtener de tres formas diferentes si el cristal tiene un eje óptico:

- (1) Con el vector de propagación a lo largo del eje óptico (espectro axial).
- (2) Con el vector de propagación y el campo  $\vec{E}$  perpendicular al eje óptico (espectro  $\sigma$ ).
- (3) Con el vector de propagación y el campo  $\vec{H}$  perpendicular al eje óptico (espectro  $\pi$ ).

Si una banda aparece en los espectros axial y  $\sigma$ , la transición es bipolar eléctrica o cuadrupolar eléctrica. Si una banda aparece en los espectros axial y  $\pi$ , la transición es bipolar magnética. Por otra parte, una banda que aparece en el espectro  $\sigma$  pero no en el espectro axial es bipolar magnética; una banda que aparece en el espectro  $\pi$  pero no en el espectro axial es dipolar eléctrica.

### 1.3.3 Espectros de emisión de iones dopantes en sólidos cristalinos

En esta sección se hace un breve resumen de los conceptos más importantes relacionados con la emisión de radiación electromagnética por centros luminiscentes en sólidos cristalinos.

En la Figura 1.3.2 se muestra un diagrama configuracional y el sistema de tres niveles de energía correspondiente. La radiación electromagnética incidente excita a los iones que se encuentran en el estado base 1, lo que da lugar a transiciones al estado excitado 3, de aquí recaen de forma no radiativa al estado metaestable 2. Del estado 2 los iones decaen al estado base, por medio de un proceso puramente radiativo. En la Figura 1.3.2,  $w$  representa la probabilidad por unidad de tiempo de un ion experimentar una transición desde el estado base 1 al estado excitado 3.  $p_{21}$  y  $p_{32}$  representan las probabilidades de transición por unidad de tiempo de los estados 2 al 1 y del 3 al 2, respectivamente.

En el diagrama se ha supuesto que la probabilidad de transición del estado 3 al 1 es despreciable en comparación con  $p_{32}$ . Si se denota con  $n_0$  el número total de iones en el sistema y como  $n_j$  al número de iones en el  $j$ -ésimo estado, se tiene que las razones de cambio de las poblaciones de cada nivel sistema están dados por el siguiente conjunto de ecuaciones [31]:

$$\frac{dn_3}{dt} = (n_1 - n_3)w - n_3p_{32},$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_3p_{32} - n_2p_{21}, \quad (1.102)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} - \frac{dn_3}{dt},$$

donde  $n_1 + n_2 + n_3 = n_o$ . Para un estado de equilibrio, bajo condiciones de excitación continua, el sistema de ecuaciones (1.102) se reduce a [31]:

$$(n_1 - n_3)w - n_3p_{23} = 0, \quad (1.103)$$

$$n_3p_{32} - n_2p_{21} = 0. \quad (1.104)$$

La ecuación (1.104) se puede escribir como:

$$(p_{32} + w)n_3 = n_2w. \quad (1.105)$$

La forma en que está escrita la expresión (1.105) es importante porque si los iones que se encuentran en el nivel 3 decaen más rápido al nivel 2, que los que se encuentran en el nivel 1 pasen al nivel 3, se puede suponer que la probabilidad  $p_{32} \ll w$ . Esto trae como consecuencia que  $n_3$  sea despreciable con respecto a  $n_2$  y  $n_1$ , con lo cual se tiene:

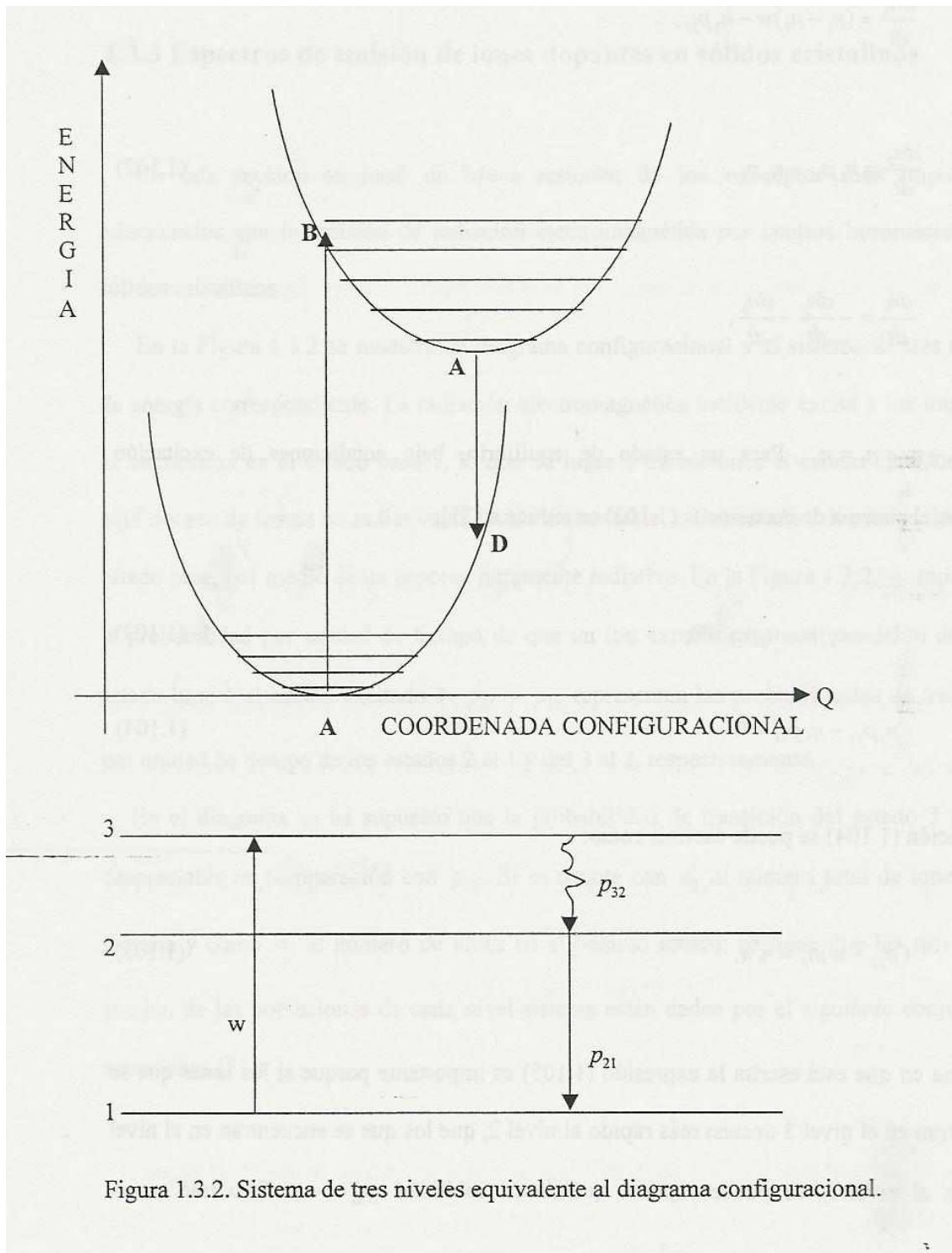


Figura 1.3.2. Sistema de tres niveles equivalente al diagrama configuracional.

$$n_3 p_{32} \approx w n_1. \quad (1.106)$$

Sustituyendo (1.106) en (1.104) se tiene:

$$n_1 w - n_2 p_{21} = 0. \quad (1.107)$$

Ahora bien, con  $n_3 \approx 0$  y  $n_0 = n_1 + n_2$  se puede escribir  $n_2$  a partir de (1.107) como:

$$n_2 = \frac{n_0 w}{p_{21} + w}. \quad (1.108)$$

En la expresión anterior  $n_0$  y  $p_{21}$  son constantes, mientras que  $w$  es una probabilidad proporcional a la radiación incidente.

Una cantidad bastante importante es la vida media (vida media de fluorescencia) del nivel 2, la cual está dada por:

$$\tau_F \equiv \frac{1}{p_{21}}. \quad (1.109)$$



Es importante señalar que la probabilidad  $p_{21}$  toma en cuenta todos los procesos de decaimiento que se originan desde el nivel 2 y terminan en el nivel 1. Estos procesos son el decaimiento puramente radiativo, el decaimiento vibrónico, y el decaimiento no radiativo. Si ahora se sustituye (1.109) en (1.108) se tiene:

$$n_2 = \frac{wn_0\tau_F}{1 + w\tau_F}. \quad (1.110)$$

Aparte se tiene que:

$$n_2 - n_1 = 2n_2 - n_0.$$

Sustituyendo (1.110) en la expresión anterior se tiene

$$n_2 - n_1 = \left[ \frac{w - p_{21}}{w + p_{21}} \right] n_0. \quad (1.111)$$

Si  $w > p_{21}$ , se tiene que  $n_2 > n_1$ , lo cual implica una inversión de población. Esta es una de las condiciones necesarias para obtener acción láser. En condiciones experimentales normales  $w \ll p_{21}$ , con lo cual (1.81) se puede escribir como:

$$n_2 \approx n_0 w \tau_F. \quad (1.112)$$

Adicionalmente,  $w$ , se puede expresar como el producto  $\sigma I_a$ , donde  $\sigma$  representa la sección transversal de absorción de los iones e  $I_a$  representa la intensidad de la radiación incidente (bombeo).

La población del nivel excitado 2 por radiación cuya frecuencia se encuentra en el intervalo  $\nu_a$  y  $\nu_a + d\nu_a$  está dada por [31]:

$$dn_2 = n_0 \tau_F(T) I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) d\nu_a, \quad (1.113)$$

de donde se tiene que el número total de iones que sufren una transición del estado base al estado excitado 2, debido a la absorción de radiación está dado por:

$$dn_2(\nu_a) = n_0 I_a(\nu_a) \tau_F(T) \sigma(\nu_a, T) d\nu_a. \quad (1.114)$$

Por lo tanto, en esta aproximación  $dn_2$  es linealmente proporcional a la potencia de bombeo.

La intensidad de fluorescencia de emisión es proporcional a la población del nivel fluorescente y a la probabilidad de la transición radiativa del estado fundamental:

$$I_f(\nu_a, \nu_f, T) d\nu_a d\nu_f = dn_2 w_{21}(\nu_f, T) d\nu_f. \quad (1.115)$$

O usando la expresión (1.114) se tiene:

$$I_f(\nu_a, \nu_f, T) d\nu_a d\nu_f = n_0 I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) \tau_F(T) w_{21}(\nu_f, T) d\nu_a d\nu_f. \quad (1.116)$$

$(\nu_a, \nu_a + d\nu_a) I_f$ , representa la intensidad de la fluorescencia, dada en número de fotones por segundo en el rango de frecuencia  $(\nu_f, \nu_f + d\nu_f)$ , cuando se bombea en el intervalo de frecuencia  $(\nu_a, \nu_a + d\nu_a)$ . La expresión anterior es una fórmula fundamental en los estudios de fluorescencia. Proporciona una idea general acerca de los factores que pueden afectar los espectros de fluorescencia.

Para terminar esta sección, es conveniente hacer tres importantes observaciones a la expresión (1.116) :

1. si se monitorea la fluorescencia a una cierta frecuencia, mientras se varía la frecuencia de excitación, se obtiene el espectro de excitación. Este espectro se puede correlacionar con el espectro de absorción.
2. Se puede analizar la dependencia de  $I_f$  con la temperatura si se consideran los tres factores de (1.116) que son funciones de la temperatura. Al interpretar la dependencia con la temperatura de una banda fluorescente, se deben tener en cuenta los cambios que experimenta la banda de absorción con la temperatura.
3. Al comparar los resultados experimentales con las predicciones de la expresión (1.116), los datos, que se presentan en unidades de energía, se deben renormalizar en términos del número de fotones. La dependencia con la frecuencia del equipo experimental se debe tomar en cuenta. Esto incluye cosas como la salida espectral de la lámpara, la curva de respuesta de frecuencia del detector, y la eficiencia del elemento dispersor.

## 1.4 Teoría de Judd-Ofelt

J. H. Van Vleck fue la primera persona que intentó dar una explicación acerca del origen de las bien definidas líneas de los espectros ópticos de iones de tierras raras [50]. Sin embargo, por aquel tiempo, aún no se sabía si las líneas de los espectros de los iones lantánidos trivalentes se debían a transiciones dentro de la configuración  $4f^N$  (transiciones intraconfiguracionales), o a transiciones entre esta configuración con otra de mayor energía (transiciones interconfiguracionales). En el caso de transiciones interconfiguracionales, estas podrían ocurrir por medio de un mecanismo dipolar eléctrico permitido. Las transiciones intraconfiguracionales podrían presentarse por medio de un mecanismo dipolar eléctrico forzado (por medio de una perturbación estática o dinámica) o dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico. Van Vleck calculó la intensidad esperada sobre la base de cada uno de estos mecanismos y concluyó que, mientras la intensidad producida por un mecanismo dipolar eléctrico permitido era demasiado grande (excluyendo transiciones  $f \rightarrow d$ ), cualesquiera de los otros mecanismos podría dar cuenta de las intensidades observadas.

El siguiente paso importante en el análisis acerca del origen de los espectros de los iones lantánidos trivalentes fue dado en 1942 por un grupo de espectroscopistas de los Laboratorios Zeeman de la Universidad de Amsterdam, quienes iniciaron un estudio sistemático de los espectros de iones lantánidos en soluciones acuosas [50]. Broer, Gortes y Hoogschagen demostraron que las intensidades observadas en las transiciones eran, en casi todos los casos, demasiado intensas para que se pudieran explicar por medio de un mecanismo dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico. En particular, ellos calcularon que

las transiciones cuadrupolares eléctricas deberían presentar mucho menor intensidad a la observada experimentalmente, y que las transiciones dipolares magnéticas solo podrían ocurrir si las transiciones dipolares eléctricas no pudieran llevarse a cabo. Además demostraron que las transiciones dipolares eléctricas eran lo suficientemente fuertes como para dar cuenta de la mayoría de las intensidades observadas, desafortunadamente sus cálculos eran aún semicuantitativos y no se disponía de una teoría cuantitativa.

Hasta aquí se podría pensar que una vez que se había identificado el mecanismo responsable de las transiciones, el problema estaba resuelto, pero esto está muy lejos de resultar cierto, porque aún quedaba por resolver el problema de la estimación de las intensidades. La dificultad en estimar estas intensidades estriba en que surgen de la mezcla de configuraciones de paridad (eigenvalor del operador de inversión) opuesta dentro de la configuración  $4f^N$ . Por lo tanto, para calcular esta mezcla, no solo se deben conocer las energías y las eigenfunciones de configuraciones de estados excitados (como  $4f^{N-1}5d$ ), sino que también es necesario conocer aquella parte del potencial de campo cristalino que es el responsable de la mezcla. El problema para obtener esa información aún no se había resuelto, pero poco a poco comenzó a surgir en los años posteriores a la publicación del artículo de Van Vleck.

Hoy se sabe que las transiciones dipolares eléctricas son las responsables de la mayor parte de las líneas de los espectros ópticos de iones activadores de tierras raras en cristales, y que dichas transiciones tienen lugar dentro de la configuración  $4f^N$ . Sin embargo, las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas por la regla de paridad (regla de Laporte) si el electrón responsable de la transición se encuentra en presencia de un campo eléctrico

que presente un centro de simetría. Esto significa que solo se deberían observar transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. Sin embargo, experimentalmente se observa que esto no es así, porque se han podido identificar transiciones entre estados que pertenecen a la misma configuración  $4f^N$ . Las intensidades medidas han resultado ser mayores a las que cabría esperar de una interacción dipolar magnética o cuadrupolar eléctrica. De hecho, desde hace algunas décadas se sabe que en el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se presentan transiciones dipolares magnéticas y eléctricas entre estados de la configuración  $4f$ . En el espectro de emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  en el cristal  $\text{NaLuO}_2$ , se ha identificado que las bandas de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  corresponden a una transición dipolar magnética permitida entre estados  $f \rightarrow f$ . Asimismo, la banda de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  en este mismo espectro corresponde a una transición dipolar eléctrica pero su intensidad es despreciable comparada con la intensidad de la banda magnética. En este caso, la transición dipolar magnética es favorecida con respecto a la dipolar eléctrica. Esto se puede explicar si se observa que la estructura cristalina es simétrica respecto a una inversión en el ion de tierra rara, por lo que el potencial de campo cristalino no contiene términos impares. Otro ejemplo interesante se presenta en el espectro de emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  en el cristal  $\text{NaGdO}_2$ . En este espectro se presenta la misma banda correspondiente a la transición dipolar magnética  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y la banda dipolar eléctrica  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Esta última banda presenta una intensidad mucho mayor que la de la transición dipolar magnética. Esto significa, que la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  se debe a un mecanismo dipolar eléctrico forzado. Esto queda totalmente claro cuando se observa que la estructura cristalina

no presenta simetría de inversión respecto al ion de tierra rara, por lo que en este caso el potencial de campo cristalino contiene términos impares que permiten la mezcla de estados de paridad opuesta de diferentes configuraciones.

La solución al “enigma de los espectros de iones de tierras raras en sólidos”, como lo llamó Van Vleck en su trabajo de 1937, se dio en 1962 con los trabajos de Judd [22] y Ofelt [23]. Estos investigadores desarrollaron una teoría cuantitativa, de manera simultánea e independiente, que describe transiciones prohibidas por paridad en iones de tierras raras que se encuentran en sitios que carecen de simetría de inversión. La teoría de Judd-Ofelt, como se le conoce actualmente, fue desarrollada dentro del formalismo de los operadores tensoriales, símbolos  $n - j$  y elementos de matriz reducida.

En la teoría de Judd-Ofelt la probabilidad de transición entre cualesquiera par de subniveles Stark del ion activador de tierras raras dentro de la configuración  $4f^N$  se puede escribir en términos de tres parámetros fenomenológicos:  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ , conocidos como parámetros de Judd-Ofelt. Estos parámetros se determinan experimentalmente por medio de un ajuste de las intensidades de las líneas teóricas con las correspondientes líneas experimentales registradas en el espectro de absorción. Los parámetros de Judd-Ofelt se pueden usar para calcular la probabilidad de transición entre cualesquiera par de subniveles Stark, incluyendo fluorescencia o transiciones de absorción de estados excitados que son inaccesibles por medio de técnicas de absorción.

### 1.4.1 Transiciones dipolares eléctricas forzadas

Anteriormente se vio que la mayor parte de las bien definidas líneas de los espectros ópticos de iones de tierras raras en un sólido cristalino son el resultado de transiciones dipolares eléctricas forzadas entre subniveles Stark de la configuración  $4f^N$ . El operador responsable de esta transición es el operador momento dipolar eléctrico,  $\ddot{P}$ , definido por:

$$\ddot{P} = -e \sum_i \ddot{r}_i = -e \sum_i r_i (C^{(1)})_i, \quad (1.117)$$

donde  $\ddot{r}_i$  son los vectores de posición de los electrones de valencia,  $e$  su carga y  $C^{(1)}$  representa el tensor irreducible con componentes  $C_1^{(1)}, C_0^{(1)}, C_{-1}^{(1)}$ . El operador  $P$  también se puede escribir como:

$$\ddot{P} = -eD^{(1)}, \quad (1.118)$$

con componentes  $eD_q^{(1)}$ , donde  $q=0, \pm 1$  [los valores para  $q=0$  se asocian con la componente  $z$  (polarización  $\pi$ ) y  $q=\pm 1$  con las componentes  $x, y$  (polarización  $\sigma$ )].

La constante de oscilador dipolar eléctrica,  $f_{de}$ , de una transición, desde el estado fundamental  $|A\rangle$  a un estado excitado  $|B\rangle$  está dada por [50]:



$$f_{de} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2, \quad (1.119)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la rapidez de la luz,  $\sigma$  la energía de la transición en  $cm^{-1}$ , y  $\chi$  la corrección de campo de Lorentz para la refractividad del medio, dada por  $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ , donde  $n$  es el índice de refracción del medio. Los elementos de matriz del operador dipolar eléctrico (1.119) se anulan entre estados que presentan la misma paridad, y por lo tanto, entre estados que pertenecen a la misma configuración electrónica.

En la aproximación de Russell-Saunders los autoestados de ion libre de la configuración  $4f^N$  se representan como  $|f^N \alpha SLJM_J\rangle$ . Lo cual resulta adecuado siempre y cuando no se presente alguna mezcla entre términos  $LS$  diferentes. En la práctica, los términos  $LS$  se encuentran lo suficientemente cerca para que siga siendo válida la aproximación de Russell-Saunders, es decir, se presentan mezclas de estados con los mismos números cuánticos  $J$  y  $M_J$ , pero diferentes términos  $LS$ . Los nuevos estados que se obtienen al considerar la mezcla se conocen como estados de acoplamiento intermedio y se representan como  $|f^N \alpha [SL] JM_J\rangle$ . Donde se ha encerrado entre corchetes a los número cuánticos  $LS$  porque ya no son “buenos” números para representar estados. Los nuevos autoestados se pueden representar como combinaciones lineales de autoestados RS:

$$|f^N \Psi J\rangle = |f^N \alpha [SL] JM_J\rangle = \sum_{S,L} A(S,L) |f^N \alpha SLJM_J\rangle. \quad (1.120)$$

Ahora ha llegado el momento de “forzar” una transición dipolar eléctrica, para esto se requiere producir una mezcla entre la configuración  $4f^N$  con alguna otra configuración que tenga paridad opuesta. Esto se puede llevar a cabo si la interacción de los electrones del ion de tierra-rara con el campo cristalino de la red contiene términos de paridad impar. El operador responsable de esta interacción es el operador de campo cristalino  $V_{CC}$ , que representa una perturbación independiente del tiempo que involucra la parte no centrosimétrica del campo cristalino. Este operador que en general es de rango  $t$  y que está asociado a los distintos términos de la expansión multipolar, se define por [50]:

$$V_{CC} \equiv \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i (C_p^{(t)})_i, \quad (1.121)$$

o equivalentemente:

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)}, \quad (1.122)$$

donde  $t$  solo puede tomar valores impares (para que la transición dipolar eléctrica forzada pueda llevarse a cabo), y  $A_{tp}$  representa integrales radiales que se conocen como

parámetros de campo cristalino. Por simplicidad, en lo que sigue se considera que la red cristalina es estática.

Si ahora se considera que el campo cristalino de la red actúa como una perturbación de primer orden que mezcla estados tales que el de mayor energía sea de una configuración de paridad opuesta ( $nl$ ), denotado por  $|\psi''\rangle = |nl\alpha''[S'' L''] J'' M''\rangle$ , se tiene que los estados fundamental  $|A\rangle$  y excitado  $|B\rangle$  resultan modificados y se pueden representar por:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{\langle f^N \psi JM | V_{CC} | \psi'' \rangle |\psi''\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')}, \quad (1.123)$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J'M'\rangle + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J'M' | V_{CC} | \psi'' \rangle |\psi''\rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')}, \quad (1.124)$$

donde  $k$  se refiere a todos los números cuánticos de la configuración excitada. Ahora bien, la intensidad dipolar eléctrica es proporcional al cuadrado del elemento de matriz. Si se define esta intensidad dipolar como  $D_{de} \equiv e^2 \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2$  para una transición del estado fundamental  $|A\rangle$  al estado excitado  $|B\rangle$  se tiene que:

$$D_{de} = \left[ e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(1)} | f^N \psi' JM' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle f^N \psi JM | D_p^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_q^{(1)} | f^N \psi' JM' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right\} \right]^2. \quad (1.125)$$

El problema se reduce ahora a simplificar la expresión anterior a una forma más manejable.

Se procederá a simplificar sólo el primer término ya que el proceso de simplificación del segundo es muy semejante. Primero hay que escribir los operadores  $D_q^{(1)}$  y  $D_p^{(1)}$  como

$\sum_i r_i (C_q^{(1)})_i$  y  $\sum_i r_i^t (C_p^t)_i$ , respectivamente, para poder sacar las integrales radiales. Con

esto la ecuación (1.125) se puede escribir como:

$$e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\langle f^N \psi JM \left| \sum_i (C_q^{(1)})_i \right| \psi'' \right\rangle \left\langle \psi'' \left| \sum_i (C_p^t)_i \right| f^N \psi' JM' \right\rangle \\ \cdot \langle f^N | r | nl \rangle \langle nl | r^t | f^N \rangle [E(4f^N J') - E(\psi'')]^{-1} \quad (1.126)$$

donde  $\langle nl | r^k | n'l' \rangle = \int_0^\infty \mathfrak{R}(nl) r^k \mathfrak{R}(n'l') dr$  representa elementos de matriz radiales y  $\mathfrak{R}/r$

representa la parte radial de la función de onda de un electrón.

El cálculo de la expresión (1.126) aún sigue siendo poco práctico debido al gran número de niveles de energía intermedios [por ejemplo, la configuración excitada más baja de paridad opuesta del ion  $Tb^{3+} (4f^7 5d)$  tiene 3006 niveles SLJ] [51] que se deben sumar. Para darle la vuelta a este problema, Judd introdujo la “aproximación de cerradura”, en la cual se considera que la configuración excitada está completamente degenerada, es decir, que las energías son independientes de todos los números cuánticos, excepto de  $n$  y  $l$ . Esto es sin lugar a dudas un punto débil de la teoría, pero ayuda a simplificar los cálculos. Sin embargo, Judd no se detuvo allí, supuso además, que los denominadores en la expresión (1.125) son iguales, y los reemplazó por un denominador de energía promedio  $\Delta E(\psi'')$ . Esta es una aproximación bastante mala para algunos lantánidos, pero es buena para iones lantánidos trivalentes, debido a su gran separación energética entre los niveles de energía de la configuración excitada y el estado base de los niveles  $4f^N$ . Por último Judd supone que las distintas componentes Stark de los multipletes están igualmente poblados. Experimentalmente se observa que el desdoblamiento del nivel fundamental en distintas tierras raras puede llegar a ser de hasta  $500 \text{ cm}^{-1}$ , con lo cual, aún a temperatura ambiente, no se presenta igualdad de poblaciones. Sin embargo, como las componentes Stark son una combinación lineal de distintas  $J_z$ , la aproximación de estados equipoblados resulta válida al menos para temperatura ambiente.

Aunque la aproximación de cerradura introduce algunas imprecisiones en los cálculos, simplifica mucho las matemáticas, haciendo posible que el problema se vuelva más

manejable. Si la energía de la configuración perturbada es invariante con respecto a  $\alpha'', S'', L'', J''$  y  $M''$ , se tiene:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha'' S'' L'' J'' M''} \left\langle f^N \Psi JM \left| \sum_i (C_p^{(1)})_i \right| \Psi'' \right\rangle \left\langle \Psi'' \left| \sum_i (C_p^{(t)})_i \right| f^N \Psi' J' M' \right\rangle = \\ & = (-1)^{p+q+\lambda} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \left\langle f^N \Psi JM \left| \sum_i (C_q^{(1)} C_p^{(t)})_{-p-q}^{(\lambda)} \right| f^N \Psi' J' M' \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.127)$$

El operador  $(C_q^{(1)} C_p^{(t)})_{-p-q}^{(\lambda)}$  (que es un nuevo tensor de Racah) se puede simplificar, y la ecuación (1.127) se puede escribir como:

$$\begin{aligned} & -(-1)^{p+q} (-1)^{f+l} (2\lambda+1)(2f+1)(2l+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ f & f & l \end{Bmatrix} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^{(t)} \| f \rangle \\ & \cdot \langle f^N \Psi JM | U_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' M' \rangle. \end{aligned} \quad (1.128)$$

Si ahora se considera que  $U^\lambda = \sum_i u_i^\lambda$ , donde  $u_i^{(\lambda)}$  está definida por  $\langle nl \| u^{(\lambda)} \| n'l' \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l')$ , entonces así opera dentro de la configuración. Si se sustituyen los resultados (1.126), (1.127) y (1.128) en (1.125), el resultado para cada mitad diferirá solo en el símbolo  $3-j$ .

Si ahora se considera la relación de simetría para los símbolos  $3-j$  se tiene:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix}.$$

Se tiene que las dos mitades de la expresión (1.125) son iguales si  $\lambda$  es par y se cancelan si  $\lambda$  es impar. Por lo tanto, si se considera la aproximación del denominador de energía promedio, se pueden remover todos los términos con  $\lambda$  impar. Adicionalmente los símbolos  $6-j$  restringen a  $\lambda$  a tomar valores menores o iguales a 6. Con esto, la intensidad dipolar se puede escribir como:

$$D_{de} = \left[ e \sum_{p,t,\lambda \text{ par}} (-1)^{p+q} A_{tp} (2\lambda + 1) A(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \Psi JM | U_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \Psi' JM' \rangle \right]^2, \quad (1.129)$$

donde:

$$A(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{f+l} (2f+1)(2l+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^{(1)} \| f \rangle \langle f | r | nl \rangle \cdot \langle nl | r' | f \rangle \Delta E(\Psi'')^{-1}, \quad (1.130)$$

donde se tiene una suma implícita sobre  $n$  y  $l$  de todas las configuraciones que se van a mezclar. Se pueden reducir los elementos de matriz en (1.130) aún más si se usa el teorema

de Wigner-Eckart, con lo cual se tiene que la constante de oscilador (1.119) se puede representar como:

$$f_{de} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 m \sigma c}{h} \right] \left[ \sum_{p,t,\lambda \text{ par}} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & -q-p & M' \end{pmatrix} \right. \\ \left. \cdot A(t, \lambda) \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^{(N)} \psi' J' \rangle \right]^2. \quad (1.131)$$

La expresión anterior proporciona la constante de oscilador que corresponde a las transiciones entre niveles Stark dentro del cristal, cuyas funciones de onda están representadas en la aproximación de acoplamiento intermedio. La expresión (1.131) puede escribirse en una forma más compacta como [50]:

$$f_{de} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc}{h} \right] \sigma \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle^2 (2J+1)^{-1}, \quad (1.132)$$

donde

$$\Omega_{\lambda} \equiv (2\lambda + 1) \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 A^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1}, \quad (1.133)$$

son los llamados parámetros de Judd-Ofelt, y sus unidades son  $\text{cm}^2$ . Los parámetros  $\Omega_{\lambda}$



definidos por la expresión anterior, dependen de la función  $A$  que contiene las integrales radiales, las integrales angulares y el inverso de la diferencia de energía de la configuración fundamental y la configuración excitada.

La intensidad de la banda de absorción para una transición dipolar eléctrica forzada entre subniveles de la configuración  $4f^N$ , puede expresarse en términos de los parámetros de Judd-Ofelt como [50]:

$$S(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \alpha [SL] J \parallel U^{(\lambda)} \parallel f^N \alpha' [S'L'] J' \right\rangle^2 (2J+1)^{-1}. \quad (1.134)$$

Los elementos de matriz reducida del operador  $U^{(\lambda)}$  no son muy sensibles al entorno en el que se encuentra el ion. Existen tablas con los valores calculados para distintos iones en matrices diferentes.

Del desarrollo anterior se derivan una serie de reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$|\Delta L| \leq 6,$$

$$\Delta S = 0,$$

$$|\Delta J_z| = p + q,$$

$$|\Delta J| \leq \pm 6 \text{ a menos que } J \text{ o } J' \text{ cero, cuando } |\Delta J| = 2, 4, 6.$$

Si  $J$  y  $J'$  son cero la transición es prohibida. Las reglas sobre  $L$  y  $S$  no se cumplen de forma rigurosa porque los estados no son estados de Russell-Saunders puros sino combinación de estos.

La expresión (1.134) está relacionada con la probabilidad de una transición entre los estados  $J$  y  $J'$ . Finalmente, la probabilidad de emisión espontánea, para una transición  $J \rightarrow J'$ , puede expresarse en función de los parámetros de Judd-Ofelt de la forma siguiente:

$$A_{de} = \chi \left[ \frac{64\pi^4 mc^2}{3h} \right] \sigma^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \alpha [SL] J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha' [S'L'] J' \right\rangle^2 (2j+1)^{-1}. \quad (1.135)$$

#### **1.4.2 Espectros de iones de tierras raras en cristales. Parámetros de Judd-Ofelt**

A continuación se procede a determinar las ecuaciones que relacionan las medidas experimentales de un espectro de absorción con la teoría de Judd-Ofelt. Con ayuda de estas ecuaciones se podrán determinar los parámetros de Judd-Ofelt.

La absorbancia integrada  $\Gamma$  de una banda de absorción particular para una transición dipolar eléctrica dentro de la configuración  $4f^N$  de un ion de tierra rara está dada por [46]:

$$\Gamma = \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1}{d} \int \ln[I_0 / I(\lambda)] d\lambda, \quad (1.136)$$

donde  $I_0$  representa la intensidad de la radiación incidente,  $I$  la intensidad de la radiación transmitida,  $d$  el espesor de la muestra,  $\lambda$  la longitud de onda de la banda de absorción y  $\alpha$  el coeficiente de absorción.

La intensidad de línea  $S(J, J')$  se relaciona con la absorbancia integrada  $\Gamma$  por medio de la [46]:

$$S(J, J') = \frac{3ch(2J+1)\Gamma}{8\pi^3 \rho \bar{\lambda} e^2 \chi}, \quad (1.137)$$

donde  $\bar{\lambda}$  es la longitud de onda promedio de la transición  $J \rightarrow J'$ .

Con ayuda de las ecuaciones (1.136) y (1.137) se pueden determinar las intensidades de línea  $S(J, J')$ , las cuales se acostumbra etiquetar como  $S_{\text{exp}}(J, J')$ , para las diferentes bandas observadas en un espectro de absorción.

La probabilidad de emisión espontánea  $A(J, J')$  para una transición dipolar eléctrica entre un estado excitado  $|f^N J, M_J\rangle$  y un estado  $|f^N J', M'_J\rangle$  de menor energía está dada por:

$$A(J, J') = \frac{32\pi^3 \alpha_f c}{3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9\bar{\lambda}^3} S(J, J'). \quad (1.138)$$

Ahora bien, si se conocen los valores experimentales de las intensidades de línea y los elementos de matriz reducida (reportados en la literatura) [50], se pueden estimar los parámetros de Judd-Ofelt por medio de un ajuste de mínimos cuadrados entre los valores de  $S_{\text{exp}}$  y  $S_{\text{est}}$ , dejando los parámetros de JO como parámetros a ajustar. La calidad del ajuste se puede determinar por medio de la desviación cuadrática media (dcm) dada por:

$$dcm = \left[ \sum_{i=1}^q \frac{(S_{\text{est}} - S_{\text{exp}})^2}{q - p} \right]^{1/2}, \quad (1.139)$$

donde  $q$  es el número de transiciones observadas y  $p$  es el número de parámetros que se van a determinar. En el apéndice A, se describe el algoritmo para resolver el problema de ajustar un conjunto de valores que se expresan como una combinación lineal de un conjunto de parámetros a valores medidos experimentalmente, y por lo tanto, determinar los parámetros que permitan el mejor ajuste.

Cada banda de absorción entre dos estados  $^{2S+1}L_J$  de un ion de tierra rara es el resultado de la suma de todas las líneas de transición de todos los subniveles Stark. Ahora bien, como los subniveles del estado fundamental del ion no están en general equipoblados, se debe hacer una corrección por medio de un factor de peso. Judd supone [22] que el desdoblamiento del estado fundamental es de aproximadamente  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Con esto, la probabilidad de ocupación del nivel con mayor energía respecto al nivel más bajo es de 0.3 a temperatura ambiente. Esto significa que no se debe esperar un error importante si se

supone que todos los niveles de energía del estado fundamental se encuentran con la misma población.

### 1.4.3 Parámetros láser

Los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  son los activadores más ampliamente usados en cristales láser. Debido a sus propiedades espectroscópicas, estos iones exhiben emisión estimulada a temperatura ambiente en la transición principal  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y en la adicional  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

Una vez que se han determinado los parámetros de Judd-Ofelt, se puede proceder a estimar algunos parámetros relevantes para aplicación láser. La probabilidad de emisión espontánea  $A$  se puede calcular por medio de la ecuación (1.138). Una vez calculada  $A$  se puede estimar el tiempo de vida media radiativa  $\tau_R$ , por medio de la expresión siguiente [50]:

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')}. \quad (1.140)$$

El parámetro que caracteriza la posibilidad de excitar emisión estimulada en un canal dado es el factor de distribución de luminiscencia intermultiplete  $J \rightarrow J'$  dado por [50]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')}. \quad (1.141)$$

Si por otro lado, se determina experimentalmente el tiempo de vida media de fluorescencia,  $\tau_F$ , se puede calcular la probabilidad de emisión no radiativa dada por:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_R}. \quad (1.142)$$

La sección transversal de emisión estimulada  $\sigma$  se puede obtener del espectro de emisión

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  por medio de la expresión siguiente:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \beta_{(J \rightarrow J')} I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_R \int \lambda I(\lambda) d\lambda}. \quad (1.143)$$

Finalmente, se puede determinar la eficiencia cuántica  $\eta$ , por medio de la expresión siguiente:

$$\eta = \frac{\tau_F}{\tau_R}. \quad (1.144)$$

La eficiencia cuántica es un parámetro láser muy importante porque proporciona una relación entre el número de fotones emitidos y los bombeados al estado excitado.

## Capítulo 2

### 2. TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 2.1 Muestras utilizadas

Los cristales de  $Bi_{12}SiO_{20} : Nd^{3+}$  y  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12} : Nd^{3+}$  utilizados en este trabajo se crecieron por medio de la técnica Czochralski. Los cristales  $Bi_{12}SiO_{20}$  (BSO) se doparon con 0.01% atómico de iones  $Nd^{3+}$ . Algunas características importantes de ambos materiales se presentan en las secciones 3.2 y 3.4.

Los cristales  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  (CGGG) se doparon con 0.1, 0.5, 1, 2 y 8 % atómico de iones  $Nd^{3+}$ . Por medio de un análisis de fluorescencia de rayos x se pudo determinar que la concentración real en los cristales de CGGG fue de 25 % de la concentración en el fundente. De esta forma, las concentraciones reales dentro de los cristales de CGGG utilizados en este trabajo son: 0.025, 0.12, 0.25, 0.5, y 2 % atómico respectivamente.

## **2.2 Equipo experimental**

Casi todo el equipo usado en esta investigación se encuentra en el laboratorio de espectroscopía magneto-óptica de la UAM-I. Se usó además, un espectrofotómetro de absorción y un espectrofluorímetro del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México. A continuación se describe el funcionamiento de los aparatos más importantes utilizados en este trabajo. También se describen brevemente algunas técnicas espectroscópicas [3,52,53].

### **2.2.1 Espectrofotómetro uv/visible**

Con el espectrofotómetro de doble haz, Perkin Elmer, equipado con dos lámparas, una de deuterio y otra de tungsteno-halógeno, se pueden obtener espectros de absorción de sólidos cristalinos contaminados con impurezas en el intervalo óptico de 190-900 nm. Un esquema óptico de este espectrofotómetro se muestra en la Fig. 2.1. El espectrofotómetro UV/ visible está equipado con un filtro giratorio que contiene una ranura y una serie de filtros ópticos. La rueda que contiene el filtro se hace girar por medio de un motor de pasos. Un soporte que contiene un espejo plano  $M_2$  se sube o se baja en sincronización con el filtro rotatorio. Cuando el soporte se baja, la radiación de la lámpara de deuterio (DL) es bloqueada, mientras que la radiación de la lámpara de halógeno (HL) se refleja en un espejo plano  $M_2$  hacia el espejo fuente  $M_1$ , y de ahí pasa a través de uno de los filtros. El filtro rotatorio está



sincronizado a una rejilla de difracción por medio de una microcomputadora. De esta forma, el filtro adecuado se coloca en la trayectoria de la radiación, en sincronización con la posición rotacional de la retícula reflejante  $G_1$ . Cuando el soporte se levanta, la radiación proveniente de la lámpara de deuterio (DI) incide en el espejo fuente  $M_1$ , y se refleja de regreso a través de una ranura hacia el filtro giratorio. Durante los cambios de fuente o filtro, el aparato detiene el barrido y simultáneamente el registro se detiene hasta que se completa el cambio. En la configuración de monocromador doble, el espejo fuente  $M_1$  se reemplaza por una retícula holográfica cóncava  $G_2$ . La radiación de la lámpara fuente es dispersada en la retícula para producir un espectro. De acuerdo a la posición rotacional de la retícula  $G_2$ , un segmento de este espectro se refleja de regreso a través del filtro giratorio. La posición rotacional de la retícula  $G_2$  es sincronizada con la retícula  $G_1$  para proporcionar una correlación con la longitud de onda producida.

Una vez que el haz de luz atraviesa el filtro giratorio, este se hace converger por medio de las lentes FL. El haz de luz viaja a través de la rendija apropiada, SA, y entonces es colimado por un espejo colimador  $M_3$ . Este espejo refleja el haz colimado a la retícula  $G_1$ . La retícula reflejante dispersa el haz de luz para producir un espectro. La rejilla selecciona una parte del espectro, la refleja al espejo colimador  $M_3$ , y de aquí se manda a la ranura de salida adecuada, SA. La ranura de salida restringe el segmento del espectro a un rayo monocromático. Ajustando la ranura, se pueden seleccionar segmentos de 0.25 nm, 1 nm, 2 nm y 4 nm. El rayo de luz emerge por una ranura de salida, y de aquí es reflejado por un espejo plano  $M_5$  hacia un cortador óptico, C. El área R del cortador es un espejo que refleja la luz hacia el espejo esférico  $M_6$ , obteniéndose así, el rayo de referencia. Cuando el

cortador rota, la luz pasa y llega al espejo esférico M8, y se obtiene un rayo simple. Cuando un área D interrumpe la luz, a la energía luminosa no se le permite reflejarse o pasar, esto le permite al detector fotomultiplicador, PM, crear una señal oscura.

Al pasar las imágenes por la ranura de salida, estas son enfocadas dentro de la muestra. Dentro de la celda plana. Los haces tienen una sección transversal de aproximadamente 1 mm x 10 mm. Los rayos de luz de la muestra de referencia pasan por sus respectivas celdas, y son reflejados por unos espejos esféricos, M9 y M7. El haz de referencia E1 es reflejado directamente al fotomultiplicador, mientras que el haz de la muestra es reflejado, vía el espejo plano M10, al detector (ver Fig. 2.1). La información que se obtiene corresponde al valor de la densidad óptica ( $DO$ ) de la muestra.

El sistema del espectrofotómetro corrige las variaciones en la intensidad de la lámpara, así como de la eficiencia frente a la longitud de onda de la fuente de luz y del monocromador. El detector es un tubo fotomultiplicador. Los espectrofotómetros que se usan regularmente pueden medir valores de densidad óptica de  $5 \times 10^{-3}$ . Si se digitalizan las señales y con ayuda de una computadora se puede llegar a medir valores de densidad óptica hasta de  $5 \times 10^{-5}$  [3].

Otro espectrofotómetro utilizado en este trabajo, es un Milton Roy Spectronic 3000 que pertenece al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (UNAM). El espectrofotómetro del Instituto de Física tiene acoplado al equipo una computadora para dar un tratamiento digital de la señal, lo que permite obtener derivadas sucesivas, así como la acumulación de espectros que permiten mejorar la relación señal-ruido.

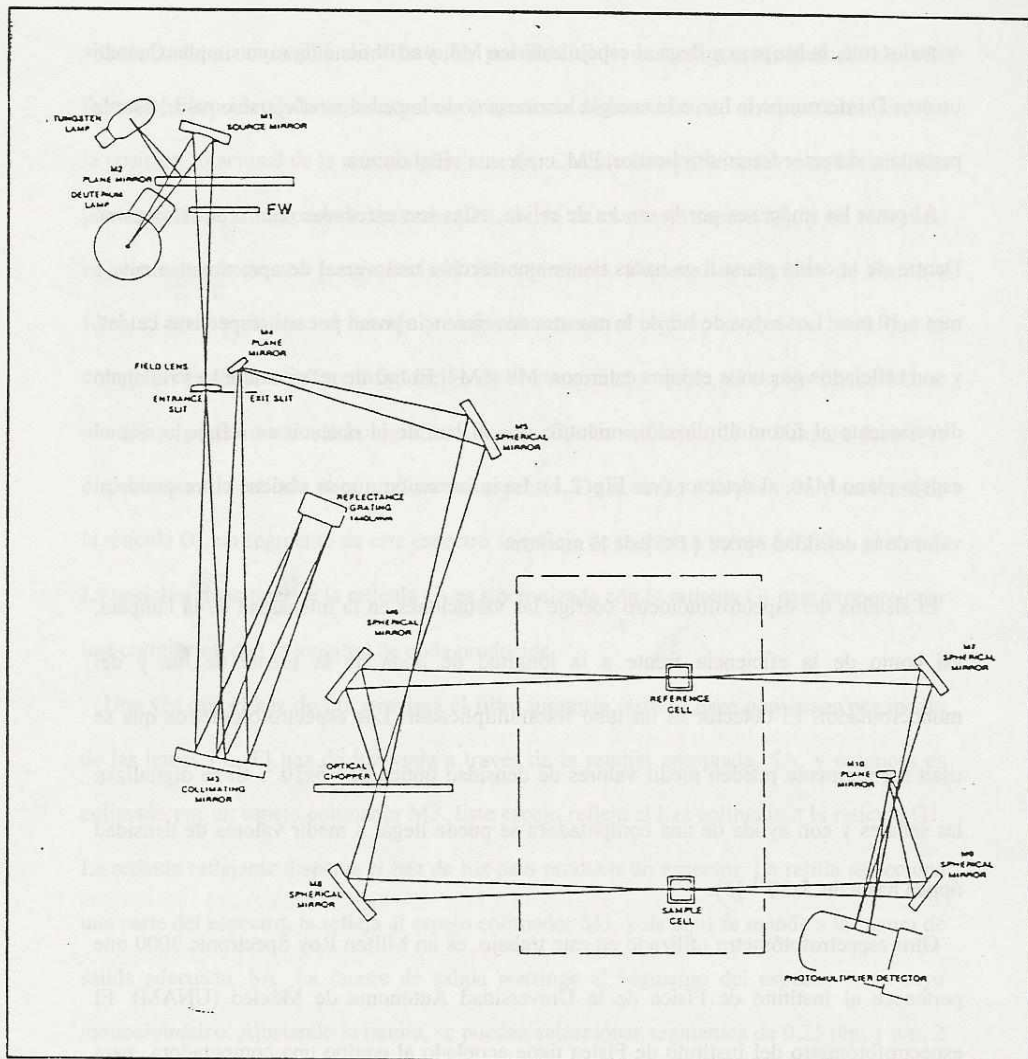


Figura 2.1. Esquema óptico del espectrofotómetro UV/Visible.

Figura 2.1. Esquema óptico del espectrofotómetro UV/Visible.

### 2.2.2 Espectrofluorímetro

El espectrofluorímetro, es un aparato muy útil para la obtención de espectros de excitación o de emisión luminiscente. Este aparato está equipado con una lámpara de excitación, una cámara para colocar la muestra y dos monocromadores, uno para excitar a diferentes longitudes de onda y otro para obtener espectros de emisión. El monocromador de emisión tiene acoplado un detector. Este aparato realiza un barrido que va de los 200-850 nm. La fuente de excitación de este aparato es una lámpara de xenón de emisión continua, de 150 watts. Hay aparatos que tienen lámparas de mercurio como fuente de excitación, sin embargo, la ventaja de la fuente de xenón es que contiene menos picos. Esto facilita mucho la corrección de las bandas de excitación de las variaciones debidas al espectro de la lámpara y a la eficiencia del monocromador de excitación. La luz emitida por la lámpara es colimada por un espejo, y después reflejada hacia un monocromador, cuya función principal consiste en seleccionar la longitud de onda que debe incidir en la muestra [53]. El detector es un tubo fotomultiplicador (ver Fig. 2.2).

La señal de salida debe corregirse debido a la dependencia que presenta con la longitud de onda de la lámpara y del monocromador de excitación. La corrección de la señal se realiza por medio de un material cuya intensidad luminosa sea independiente de la longitud de onda de excitación. Hecho esto, la señal de salida responde a la variación de la intensidad que llega a la muestra. El material corrector generalmente consiste de disoluciones acuosas concentradas de colorantes orgánicos, rodaminas, etc.

Para corregir los espectros de emisión, se suele utilizar un elemento difusor de respuesta plana frente a la longitud de onda (sulfato de bario) en la posición de la muestra. En general, el espectro de absorción debe coincidir con el espectro de excitación, pero para que esto sea posible, la densidad óptica (D.O.) de la muestra debe ser muy baja para que la emisión óptica no presente fenómenos de saturación [3].

El espectrofluorímetro del Laboratorio de Espectroscopía Magneto-Optica de la UAM-I es de la marca Perkin Elmer, modelo 650-10S. Utiliza como fuente una lámpara de xenón de emisión continua, de 150 watts.

## **2.3 Técnicas espectroscópicas**

Por medio de técnicas de absorción óptica y luminiscencia fotoestimulada se pueden identificar los niveles de energía de un ión en un material cristalino huésped, así como el tipo de transición radiativa o no radiativa. Las medidas de la evolución temporal de la luminiscencia proporcionan información acerca de los procesos radiativos así como también de la presencia de mecanismos de transferencia de energía entre iones activos.

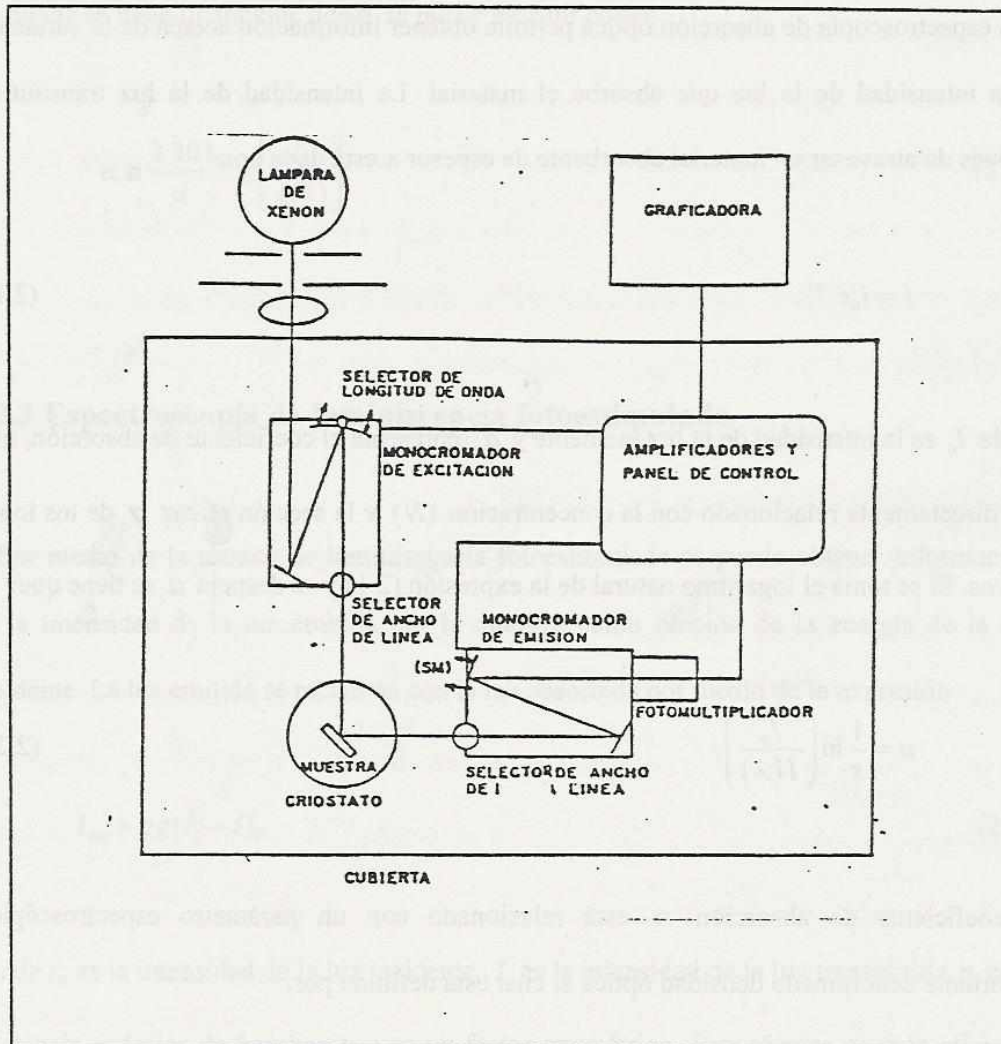


Figura 2.2. Esquema óptico de espectrofluorímetro.

Figura 2.2. Esquema óptico de espectrofluorímetro.

### 2.3.1 Espectroscopía de absorción óptica

La espectroscopía de absorción óptica permite obtener información acerca de la variación de la intensidad de la luz que absorbe el material. La intensidad de la luz transmitida después de atravesar un material absorbente de espesor  $x$  está dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (2.1)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente y  $\alpha$  representa el coeficiente de absorción, que está directamente relacionado con la concentración ( $N$ ) y la sección eficaz  $\sigma$  de los iones activos. Si se toma el logaritmo natural de la expresión (2.1) y se despeja  $\alpha$  se tiene que:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I(\lambda)} \right). \quad (2.2)$$

El coeficiente de absorción  $\alpha$  está relacionado con un parámetro espectroscópico importante denominado densidad óptica el cual está definido por:

$$DO(\lambda) \equiv \log \left[ \frac{I_0}{I(\lambda)} \right]. \quad (2.3)$$

Las expresiones (2.2) y (2.3) se pueden relacionar por medio de la expresión siguiente:

$$DO(\lambda) = \alpha x \log e.$$

De donde se tiene finalmente que  $\alpha$  se puede escribir como:

$$\alpha = \frac{2.303}{d} \log \left[ \frac{I_0}{I(\lambda)} \right]. \quad (2.4)$$

### 2.3.2 Espectroscopía de luminiscencia fotoestimulada

Por medio de la técnica de luminiscencia fotoestimulada se puede obtener información de la intensidad de la luz emitida por la muestra como función de la energía de la luz incidente. La luz emitida se relaciona con la luz absorbida por medio de la expresión

$$I_{em} = \eta g (I_0 - I), \quad (2.5)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $I$  es la intensidad de la luz transmitida,  $\eta$  es la eficiencia cuántica de bombeo y  $g$  es un factor geométrico. Esta técnica es más eficiente que la de absorción óptica porque permite detectar menor concentración de centros ópticos.



### 2.3.3 Espectroscopía de luminiscencia bajo excitación láser

En algunos cristales granates los iones de tierras raras pueden ocupar distintos sitios de la red (sitios de campo cristalino no equivalentes), quedando expuestos a diferentes intensidades y simetrías de campo cristalino, lo que da lugar a bandas de absorción y luminiscencia bien diferenciadas. La identificación de estos sitios no equivalentes es esencial para un buen conocimiento de las propiedades láser del material.

Un análisis de la luminiscencia (excitación, emisión, vidas medias) utilizando fuentes de excitación de banda estrecha (láser), puede proporcionar información para identificar diferentes centros ópticos para el ion dopante.

El uso de fuentes de excitación pulsadas de frecuencia resonante con la absorción del material permite obtener información de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia.

Si hay  $n_0$  iones en un estado excitado  $i$  en un tiempo  $t = 0$ , y si los iones pueden decaer por emisión espontánea de un fotón y pasar a un estado  $f$ , entonces el número de iones excitados decrecerá con el tiempo, y estará dado por:

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.6)$$

donde  $\tau$  representa la vida media del nivel desde el que se observa la luminiscencia. Puesto que la intensidad desde el estado  $i$  varía con el número de iones en el estado  $i$ , la intensidad decrece como:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} . \quad (2.7)$$

La probabilidad de emisión espontánea de los estados  $i$  al  $f$ ,  $A_{fi}$ , está relacionada con  $\tau$  por medio de:

$$\tau = \frac{1}{A_{fi}} . \quad (2.8)$$

Para el caso donde haya más de un estado final,  $f$ , se tiene

$$\tau = \frac{1}{\sum_j A_{ji}} . \quad (2.9)$$

Finalmente, de los valores de vida media se puede obtener información acerca del tipo de transición (dipolar eléctrica, cuadrupolar eléctrica, dipolar magnética), así como de la presencia de procesos no radiativos (multifonónicos, interacción entre iones).

## Capítulo 3

### 3. EL ION $Nd^{3+}$ EN $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ Y $Bi_{12}SiO_{20}$

#### 3.1 El ion libre $Nd^{3+}$

El ión  $Nd^{3+}$  es uno de los iones de tierras raras de mayor uso en espectroscopía [4,9,10, 54-58]. Su uso como elemento activador láser es bastante grande. El mejor ejemplo lo representa el cristal láser  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$  (YAG), que es el láser de estado sólido de mayor uso en la actualidad. Adicionalmente, el ion  $Nd^{3+}$  tiene un uso muy amplio en la electrónica cuántica, debido principalmente a su excelente intensidad en la emisión de luz.

El ion  $Nd^{3+}$  presenta un radio iónico de 0.99 Å y una configuración electrónica (Xe)  $4f^3$ , por lo que solo contiene tres electrones en la capa 4f, lo que significa que se trata de una capa parcialmente llena. Las funciones de onda de los orbitales f se encuentran bajo un efecto pantalla por las funciones de onda correspondientes a los subniveles 5s, 5p y 6s (ver Fig. 3.1). Debido a este efecto de blindaje, cuando el ion se coloca en un campo eléctrico

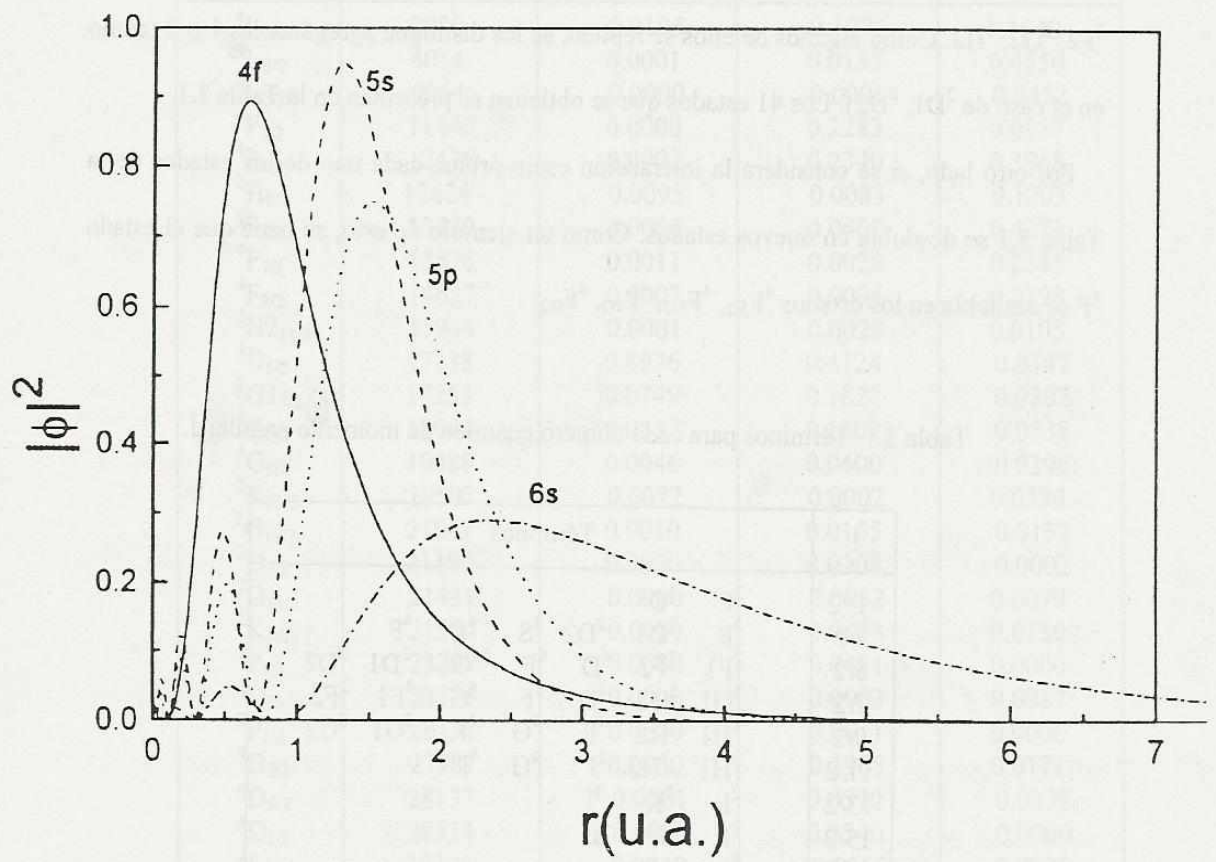


Figura 3.1. Funciones de onda radial 4f, 5s, 5p, y 6s, para el ion  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 3.1. Funciones de onda radial 4f, 5s, 5p, y 6s, para el ion  $\text{Nd}^{3+}$ .

externo (campo cristalino), este solo perturba ligeramente a las funciones de onda 4f.

Si se hace uso de la teoría para sumar los momentos angulares de los electrones 4f del ion  $Nd^{3+}$ , considerando un momento angular de espín total S y un momento angular orbital total L, se obtienen 17 términos:  $^2P$ ,  $^2D1$ ,  $^2F1$ ,  $^2G1$ ,  $^2H1$ ,  $^2I$ ,  $^2K$ ,  $^2L$ ,  $^4S$ ,  $^4D$ ,  $^4F$ ,  $^4G$ ,  $^4I$ ,  $^2D2$ ,  $^2F2$ ,  $^2G2$ ,  $^2H2$ . Como algunos de ellos se repiten, se les distingue agregándoles 1 o 2 (como en el caso de  $^2D1$ ,  $^2D2$ ). Los 41 estados que se obtienen se presentan en la Tabla 3.1.

Por otro lado, si se considera la interacción espín-órbita, cada uno de los estados de la Tabla 3.1 se desdobla en nuevos estados. Como un ejemplo de esto, se tiene que el estado  $^4F$  se desdobla en los estados  $^4F_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ .

Tabla 3.1. Términos para cada número cuántico de momento angular J.

J	Términos								
1/2	$^2P$	$^4D$							
3/2	$^2P$	$^2D1$	$^2D2$	$^4S$	$^4D$	$^4F$			
5/2	$^2F1$	$^2F2$	$^4D$	$^4F$	$^4G$	$^2D1$	$^2D2$		
7/2	$^2G1$	$^2G2$	$^4D$	$^4F$	$^4G$	$^2F1$	$^2F2$		
9/2	$^2H1$	$^2H2$	$^4F$	$^4G$	$^4I$	$^2G1$	$^2G2$		
11/2	$^2H1$	$^2H2$	$^2I$	$^4G$	$^4I$				
13/2	$^2I$	$^2K$	$^4I$						
15/2	$^2K$	$^2L$	$^4I$						
17/2	$^2L$								

Tabla 3.2. Niveles de energía y elementos de matriz reducida  $\left\langle f^n [SL] J \parallel U_{kq}^{(\lambda)} \parallel f^n [S'L'] J' \right\rangle^2$  para el ion  $Nd^{3+}$  en  $LaCl_3$  [43].

Término	Energía (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2030	0.0195	0.1072	1.1640
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	4014	0.0001	0.0135	0.4550
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6064	0.0000	0.0001	0.0452
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	11440	0.0000	0.2283	0.0557
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	12476	0.0007	0.2340	0.3968
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	12624	0.0095	0.0083	0.1203
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	13439	0.0000	0.0407	0.4273
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	13526	0.0011	0.0026	0.2345
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14627	0.0007	0.0094	0.0398
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	15954	0.0001	0.0028	0.0105
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	17138	0.8976	0.4124	0.0347
<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	17253	0.0749	0.1822	0.0302
<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	19044	0.0557	0.1607	0.0538
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	19489	0.0046	0.0600	0.0396
<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	19592	0.0072	0.0002	0.0329
<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	21061	0.0010	0.0155	0.0137
<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	21190	0.0000	0.0208	0.0002
<sup>2</sup> G <sub>11/2</sub>	21431	0.0000	0.0052	0.0079
<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	21584	0.0000	0.0053	0.0150
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	23207	0.0000	0.0411	0.0000
<sup>2</sup> D <sub>15/2</sub>	23775	0.0000	0.0003	0.0017
<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	26157	0.0000	0.0011	0.0006
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	27987	0.0000	0.1965	0.0171
<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	28137	0.0001	0.0570	0.0278
<sup>4</sup> D <sub>1/2</sub>	28514	0.0000	0.2540	0.0000
<sup>2</sup> I <sub>11/2</sub>	29326	0.0049	0.0153	0.0036
<sup>2</sup> L <sub>15/2</sub>	30166	0.0000	0.0258	0.0103
<sup>4</sup> D <sub>7/2</sub>	30239	0.0000	0.0036	0.0079
<sup>2</sup> I <sub>13/2</sub>	30713	0.0001	0.0013	0.0018
<sup>2</sup> L <sub>17/2</sub>	31646	0.0000	0.0010	0.0013
<sup>2</sup> H <sub>19/2</sub>	32794	0.0001	0.0090	0.0000
<sup>2</sup> D <sub>23/2</sub>	33211	0.0000	0.0097	0.0010
<sup>2</sup> D <sub>25/2</sub>	34083	0.0008	0.0005	0.0032
<sup>2</sup> H <sub>111/2</sub>	34129	0.0001	0.0000	0.0003

En la Tabla 3.2 se presentan las energías asociadas a estos estados para el compuesto  $\text{LaCl}_3$ . Con ayuda de estas energías se pueden determinar las autofunciones del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en este compuesto, denominadas  $|f^n[SL]J\rangle$ . Estas autofunciones se obtienen al llevar a cabo una combinación lineal de los estados base de Russell-Saunders ( $^{2S+1}L_J$ ) denotados por:

$$|f^n[SL]J\rangle = \sum_{SL} A(SL) |f^nSLJ\rangle, \quad (3.1)$$

donde los coeficientes de acoplamiento intermedio,  $A(SL)$ , se pueden obtener por medio de la diagonalización de la matriz de energía del sistema. Conocidas las autofunciones  $|f^n[SL]J\rangle$ , se pueden determinar los elementos de matriz reducida,  $\langle f^n[SL]J || U_{kq} || f^n[S'L']J' \rangle$ . Estos elementos son indispensables para poder calcular los parámetros de Judd-Ofelt.

Cuando el ion se encuentra en presencia de un campo eléctrico (campo cristalino), los diferentes estados se descomponen formando dobletes Kramer. La multiplicidad máxima (número de líneas del multiplete) de cada término se da en la Tabla 3.3. El número de niveles en que se descompone cada término dependerá de la simetría del entorno del ion.

Tabla 3.3. Multiplicidad máxima de cada término.

J	1/2	3/2	5/2	7/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Degeneración	1	2	3	4	5	6	7	8

### 3.2 El cristal granate $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

El cristal  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (CGGG) es un granate transparente a la luz visible, por lo que se trata de un cristal ópticamente inerte. Este tipo de cristales tienen las siguientes características: presentan simetría cúbica, pertenecen al grupo puntual  $O_h^{10}$ , el tamaño de su celda unitaria es  $L = 12.253 \text{ \AA}$  [6,58,59].

Los cristales de CGGG se crecieron por medio de la técnica Czochralski. Estos cristales se pueden crecer en las direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 211 \rangle$ , si se utilizan las semillas adecuadas. Los cristales que crecen en la dirección  $\langle 211 \rangle$  presentan una sección transversal semejante a un cuadrado. Mientras que aquellos que crecen en la dirección  $\langle 111 \rangle$  presentan una sección transversal parecida a un triángulo. Las mejores direcciones de crecimiento que se han encontrado para obtener cristales de buena calidad son  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . Los cristales utilizados en este trabajo se crecieron en la dirección  $\langle 100 \rangle$ .

Una de las grandes ventajas de los cristales CGGG es que su temperatura de fusión es de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , que comparada con la de otros cristales láser como el YAG y el GSGG, que presentan temperaturas de fusión de  $1960 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, representa menores costos de crecimiento. Otra ventaja importante, desde el punto de vista económico y tecnológico, es que la temperatura de fusión del CGGG se puede alcanzar fácilmente por medio de un horno común de carburo de silicio.



El dopado del cristal  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  con iones  $\text{Nd}^{3+}$  ocasiona varios cambios en la red cristalina. Uno de estos cambios, es el aumento de los esfuerzos residuales, cuyo valor se incrementa con la concentración del ion, y depende también de la orientación del cristal, así como de la forma de la interfase. Es muy interesante observar que los cristales que crecen a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  presentan esfuerzos mayores que los cristales que crecen a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ . La diferencia en la magnitud de estos esfuerzos es de un factor que va de 1.5 a 2 [6].

### 3.3 El ion $\text{Nd}^{3+}$ en $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Multicentros del ion $\text{Nd}^{3+}$ .

En esta sección se hace una síntesis, a partir de varios trabajos [6,14,15,59-62], del comportamiento del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en el cristal  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (CGGG).

Los iones  $\text{Nd}^{3+}$  se incorporan en el cristal  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  por medio de la sustitución de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  en sitios de simetría c-dodecaédrica [6]. Como los radios iónicos del  $\text{Nd}^{3+}$  (0.99 Å) y del  $\text{Ca}^{2+}$  (0.98 Å) son muy semejantes, es de esperarse que no se presente una distorsión apreciable de la red a nivel local. Sin embargo, debido a las diferencias en la carga neta de cada ion, es necesario que se formen defectos compensadores de carga para mantener la neutralidad eléctrica del cristal.

La compensación por el exceso de carga de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  se puede llevar a cabo por medio de los iones de  $\text{Ga}^{3+}$  (0.66 Å) que sustituyen a los iones  $\text{Ge}^{4+}$  (0.53 Å) en centros de

simetría d-tetraédrica [14]. En este caso, es de esperarse que tampoco se presente una distorsión apreciable de la red porque los radios iónicos de ambos iones son muy semejantes. El defecto compensador de carga más favorable que se ha propuesto es la asociación  $Nd^{3+}(Ca^{2+})-Ga^{3+}(Ge^{4+})$ .

La Fig. 3.2 representa un octante del cristal CGGG en donde pueden apreciarse claramente las posibles configuraciones no-equivalentes  $Nd^{3+}(Ca^{2+})-Ga^{3+}(Ge^{4+})$ . Se presentan tres complejos relacionados con tres posibles configuraciones diferentes del ion  $Ca^{2+}$  a primero, segundo y tercer vecinos [14]. También se ha propuesto [15] que podrían presentarse otros defectos compensadores de carga como  $Nd^{3+}(Ca^{2+})-Nd^{3+}(Ge^{4+})$ , en el cual la compensación por el exceso de carga del  $Nd^{3+}$  se lleva a cabo por otro ion  $Nd^{3+}$  (0.99 Å) que sustituye a un ion  $Ge^{4+}$  (0.53 Å) en centros de simetría d-tetraédrica. En este caso si es de esperarse que se presente una distorsión local apreciable de la red en la posición del ion germanio, debido a las diferencias significativas en los radios iónicos de ambos iones. Esto significa que si se analiza el desdoblamiento del canal  ${}^4F_{3/2}$  para las asociaciones  $Nd^{3+}(Ca^{2+})$  y  $Nd^{3+}(Ge^{4+})$ , es de esperarse, que el desdoblamiento de los niveles de energía sea mayor en el segundo caso, como se comprobó experimentalmente [15].

En la Fig. 3.3 se presenta el espectro de excitación a 2<sup>0</sup>K de los iones  $Nd^{3+}$  en la región de los niveles Stark del canal  ${}^4F_{3/2}$  para una muestra de CGGG dopada con 2% atómico de iones  $Nd^{3+}$  [14]. Como puede observarse las bandas de excitación (absorción)  $Z_1({}^4I_{9/2}) \rightarrow$

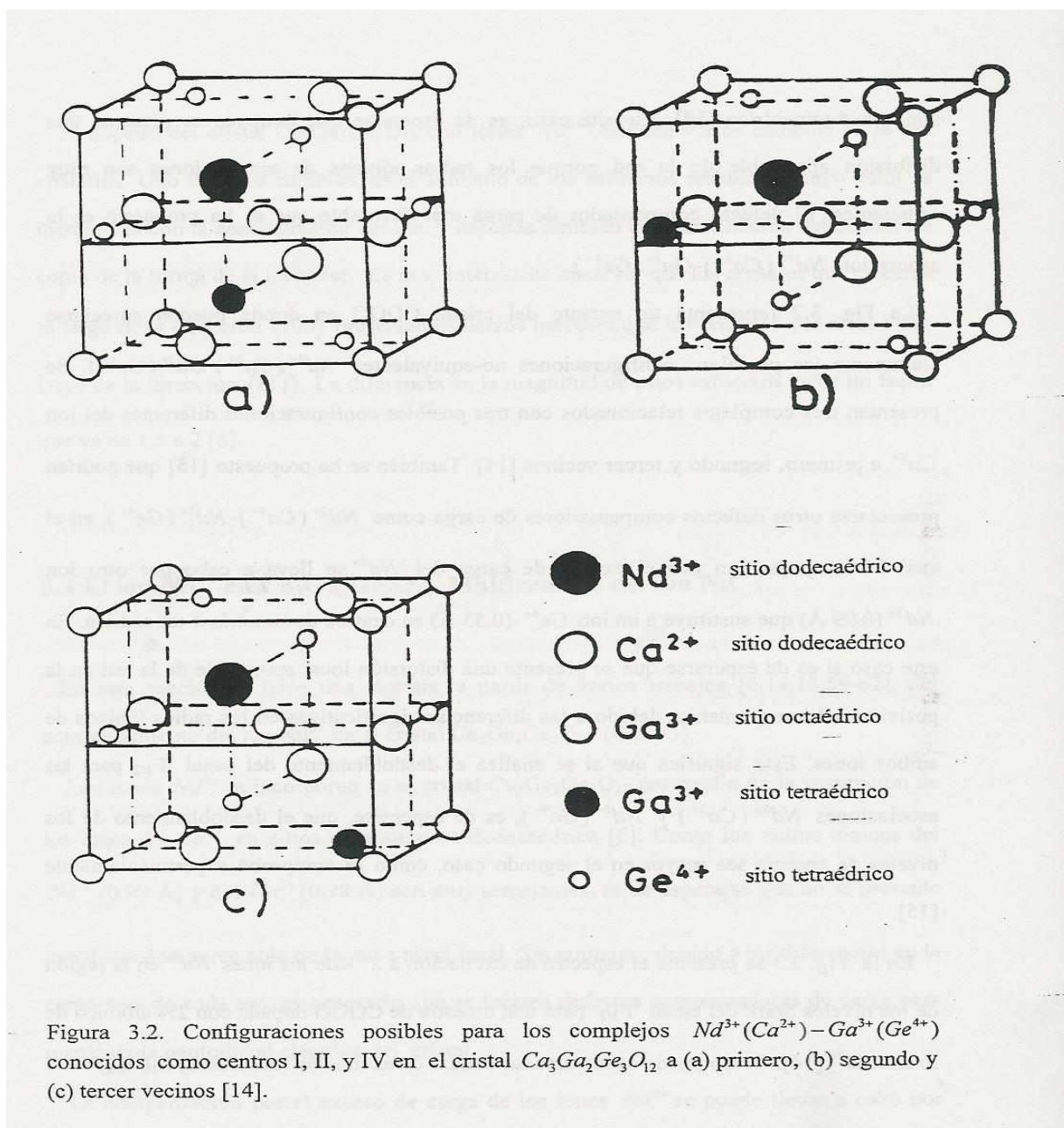


Figura 3.2. Configuraciones posibles para los complejos  $Nd^{3+}(Ca^{2+})-Ga^{3+}(Ge^{4+})$  conocidos como centros I, II, y IV en el cristal  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  a (a) primero, (b) segundo y (c) tercer vecinos [14].

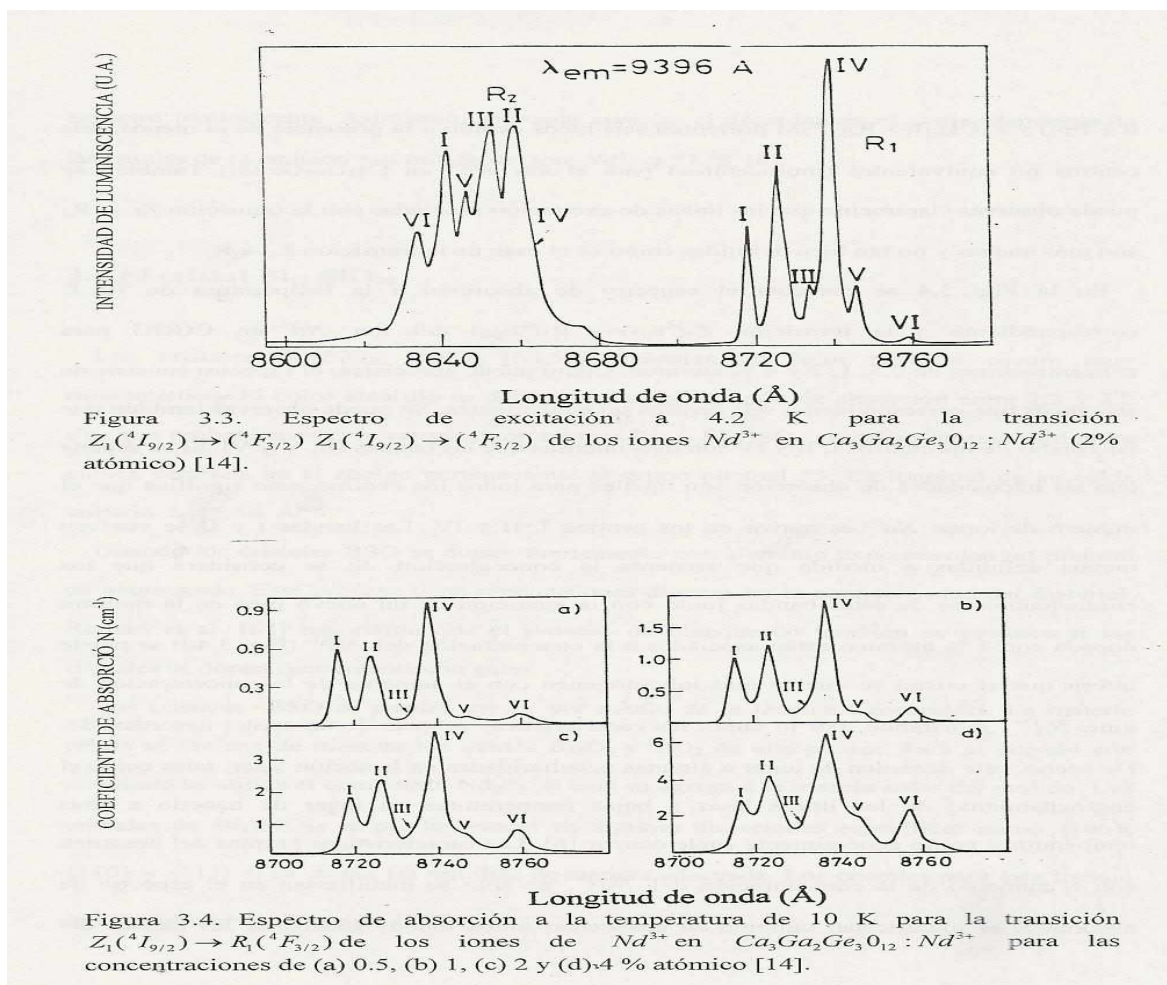


Figura 3.4. Espectro de absorción a la temperatura de 10 K para la transición  $Z_1(^4I_{9/2}) \rightarrow R_1(^4F_{3/2})$  de los iones de  $Nd^{3+}$  en  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12} : Nd^{3+}$  para las concentraciones de (a) 0.5, (b) 1, (c) 2 y (d) 4 % atómico [14].

$R_1(^4F_{3/2})$  y  $Z_1(^4I_{9/2}) \rightarrow R_2(^4F_{3/2})$  presentan seis picos debido a la presencia de al menos, seis centros no equivalentes (multicentros) para el ion  $Nd^{3+}$  en  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ . También se puede observar claramente que las líneas de excitación asociadas con la transición  $Z_1 \rightarrow R_2$  son más anchas y no tan bien definidas como es el caso de la transición  $Z_1 \rightarrow R_1$ .

En la Fig. 3.4 se presenta el espectro de absorción a la temperatura de 10 K correspondiente a la transición  $Z_1(^4I_{9/2}) \rightarrow R_1(^4F_{3/2})$  del ion  $Nd^{3+}$  en CGGG para concentraciones de 0.5, 1, 2 y 4 % atómico. Como puede apreciarse, el espectro consiste de seis picos que corresponden a seis centros no equivalentes. Se puede observar también que las bandas de los centros I, II y IV son más intensas que las bandas III, V y VI. Si se supone que las intensidades de absorción son iguales para todos los centros, esto significa que el número de iones  $Nd^{3+}$  es mayor en los centros I, II y IV. Las bandas I y II se vuelven menos definidas a medida que aumenta la concentración. Si se considera que los ensanchamientos de estas bandas junto con la aparición de un nuevo pico en la muestra dopada con 4 % atómico están asociados a la concentración del  $Nd^{3+}$  (Fig. 3.4d) se puede inferir que el cristal se vuelve más inhomogéneo con el aumento de la concentración de iones  $Nd^{3+}$ , mostrando, por lo tanto, las características propias de un cristal desordenado. De hecho, este desorden da lugar a algunas peculiaridades en la acción láser, tales como el ensanchamiento de las líneas láser a bajas temperaturas en lugar de hacerlo a altas temperaturas como generalmente suele ocurrir [6]. Las características propias del desorden con el aumento de la concentración del  $Nd^{3+}$ , no solo se manifiestan en el espectro de absorción, se manifiestan también en ensanchamientos inhomogéneos de las bandas del

espectro luminiscente. Asimismo, se puede apreciar el desorden en el comportamiento de las bandas de la emisión estimulada del ion  $Nd^{3+}$  a  $77\text{ }^0\text{K}$  [6].

### 3.4 El cristal $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Los cristales  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) [63,64] presentan un color amarillo oscuro muy característico. El color amarillo se debe a una amplia región de absorción entre 2.3 y 3.2 eV, que probablemente es causada por centros  $\text{Bi}_{\text{GE}}$ . El BSO cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo perteneciente al grupo puntual 23. La longitud de su celda unitaria  $L = 5.54\text{ \AA}$ .

Cuando los cristales BSO se dopan fuertemente con aluminio experimentan un proceso de blanqueado. Este proceso tiene repercusiones directas en la conductividad del material. Rhuald et al. [64] reportaron que el proceso de blanqueado también se produce si los cristales se dopan fuertemente con galio.

Los cristales BSO se pueden crecer por medio de la técnica Czochralski. La materia prima se obtiene de mezclar los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  de alta pureza. Para el dopado con neodimio se utiliza el compuesto  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , el cual se agrega a la mezcla antes del molido. Los cristales de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  se pueden crecer en algunas direcciones específicas como  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  si se cortan las semillas de manera adecuada. Los cristales para este trabajo se crecieron en la dirección  $\langle 100 \rangle$ .

### 3.5 El ion $Nd^{3+}$ en $Bi_{12}SiO_{20}$ .

El propósito de esta sección es hacer un breve resumen de algunos estudios espectroscópicos [5,65-67] de los niveles de energía del ion  $Nd^{3+}$  en cristales BSO:Nd.

El radio iónico del  $Nd^{3+}$  es 0.99 Å, por lo que es razonable pensar que los iones neodimio trivalentes entran en la red de BSO sustituyendo a los iones  $Bi^{3+}$  (0.96 Å).

Hace algún tiempo se llevaron a cabo medidas de fotoluminiscencia en la región de 800-1500 nm y de absorción en la región de 500-5000 nm. Se pudieron identificar varios grupos de líneas de absorción y luminiscencia que corresponden a transiciones ópticas entre multipletes de la configuración electrónica  $4f^3$  del ion  $Nd^{3+}$  en el BSO. La atención se centró básicamente en estudios espectroscópicos de las componentes Stark de los multipletes más bajos  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ , y el estado metaestable  $^4F_{3/2}$ .

Ahora bien, la naturaleza de la estructura Stark del espectro de un ion de tierra-rara depende directamente del campo cristalino de simetría local específica [66]. Los espectros de absorción y de fotoluminiscencia revelaron que el ion  $Nd^{3+}$  en el BSO forma dos tipos de centros llamados I y II con diferentes simetrías locales. Se encontró además que las intensidades de las líneas espectrales de los centros I y II cambian para muestras de distinto crecimiento, pero sus posiciones en los espectros se mantienen constantes.

Un análisis cuidadoso de los espectros de absorción y fotoluminiscencia hicieron posible la identificación de los niveles de energía del ion  $Nd^{3+}$  para los centros I y II, correspondientes a los multipletes  $^4F_{3/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ . El número de líneas en el

espectro concuerda bastante bien con el predicho por la teoría para el ion  $Nd^{3+}$  en campos cristalinos con simetría por debajo de la cúbica. Para el centro I los valores del desdoblamiento de los multipletes fueron:  ${}^4I_{9/2} - 524 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4I_{11/2} - 472 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4F_{3/2} - 251 \text{ cm}^{-1}$ ; para el centro II:  ${}^4I_{9/2} - 655 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4I_{11/2} - 539 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4I_{13/2} - 608 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4F_{3/2} - 325 \text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla 3.3 se muestran los niveles de energía con sus multipletes respectivos para los centros I y II.

Tabla 3.3. Niveles de energía del ion  $Nd^{3+}$  para los centros I y II en el cristal  $Bi_{12}SiO_{20}$  [5].

Multiplete	Centro I	Centro II
	Posición de los niveles ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posición de los niveles ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4I_{9/2}$	0	0
	112	235
	351	351
	396	575
	524	655
${}^4I_{11/2}$	1905	1925
	2128	2154
	2195	2214
	2278	2235
	2321	2413
	2377	2464
${}^4I_{13/2}$		3847
		4092
		4153
		4293
		4365
		4409
${}^4F_{3/2}$	11242	11276
	11493	11601



## Capítulo 4

### 4. ESPECTROSCOPIA DEL ION $Nd^{3+}$ EN EL CRISTAL GRANATE LASER $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$

Anteriormente se vio que los espectros de absorción de iones de tierras raras en cristales están compuestos por varios conjuntos de líneas correspondientes a transiciones dipolares eléctricas entre los subniveles Stark de la configuración  $4f^N$ . El espectro de absorción del ion neodimio en el cristal granate  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12} : Nd^{3+}$  sigue este mismo patrón. Con la información que se extrae del espectro de absorción es posible obtener la energía de las diferentes transiciones entre el subnivel fundamental ( $Z_1$ )  $^4I_{9/2}$  y los distintos subniveles de la configuración  $4f^3$ . La intensidad de las bandas de absorción proporcionan información importante relacionada con la probabilidad de transición entre el estado fundamental y cada estado excitado.

Una vez que se han determinado los subniveles de energía Stark se procede a identificar los diferentes estados excitados  $^{2S+1}L_J$ . De estos, se procede a seleccionar los más adecuados para el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ). La selección de los multipletes se llevó a cabo atendiendo a su buena intensidad e independencia. Un buen ejemplo de esto último, lo constituyen los multipletes  $^4F_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$  que se encuentran completamente aislados, por lo que las intensidades de las líneas experimentales de estos estados representan excelentes valores para el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt. Por medio de estos parámetros se puede calcular la probabilidad de transición entre estados cualesquiera sin necesidad de que intervenga el estado fundamental. Para poder determinar tales parámetros se requiere conocer la absorbancia integrada asociada a cada multiplete  $^{2S+1}L_J$ , la cual se puede obtener a partir de la información contenida en el espectro de absorción a temperatura ambiente.

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio sistemático de la absorción óptica del ion  $Nd^{3+}$  en  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ . A partir del espectro de absorción a baja temperatura se determinaron los niveles de energía Stark del  $Nd^{3+}$  suponiendo una simetría puntual  $D_2$  para el ion. Con ayuda de la teoría de Judd-Ofelt se determinaron algunos parámetros espectroscópicos importantes para aplicaciones láser en el intervalo de concentraciones de 0.025 a 2 % atómico.

## 4.1 Espectros de absorción a baja temperatura

El espectro de absorción a baja temperatura (18 K) del ion  $Nd^{3+}$  en el cristal  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  (CGGG) para la concentración de 0.5 % atómico, en la región de 260–2600 nm, está compuesto de varios grupos de líneas que corresponden a transiciones dipolares eléctricas entre el estado base  $^4I_{9/2}$  y estados de mayor energía dentro de la configuración electrónica  $4f^3$ . A partir de un análisis cuidadoso de este espectro se lograron identificar 81 niveles de energía correspondientes a los diferentes subniveles Stark de los estados  $^{2S+1}L_J$  del ion  $Nd^{3+}$  en CGGG. La identificación de los niveles de energía no presentó mucha dificultad debido principalmente a la ausencia de bandas de origen térmico en el espectro de absorción. Esto se debe a que a la temperatura de 18 grados Kelvin la separación energética entre el nivel Stark más bajo y el primer estado excitado del estado base  $^4I_{9/2}$  es bastante grande ( $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ ). Esto garantiza que las poblaciones electrónicas de los niveles excitados del estado base sean despreciables [22].

Los multipletes de menor intensidad que se identificaron son:  $^2D_{13/2}$ ,  $^2H_{19/2}$ , y  $^2H_{11/2}$ . Solo el multiplete  $^2D_{13/2}$  permitió la identificación de sus dos niveles de energía por medio de una amplificación regional del espectro de absorción. Para los multipletes  $^2H_{19/2}$  y  $^2H_{11/2}$  solo se pudieron identificar dos subniveles de cinco y cuatro de seis, respectivamente, por medio de amplificaciones regionales. Los multipletes  $^4F_{5/2}$  y  $^2H_{29/2}$  se encuentran traslapados, y lo mismo sucede con los multipletes  $^4F_{7/2}$  y  $^4S_{3/2}$ , por lo que

no fue posible separar los subniveles de energía asociados a cada uno de los multipletes. Tampoco se pudo identificar el centro de gravedad de cada uno de estos multipletes. Otros multipletes que también se encuentran traslapados son los siguientes:

$${}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2} \text{ y } {}^2K_{13/2}; {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2} \text{ y } {}^2K_{15/2}.$$

Dos transiciones que en principio son prohibidas por la regla de selección de espín  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$  y  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$  presentan una intensidad muy débil. En ambos casos, aún con amplificaciones regionales no fue posible identificar los subniveles de energía, aunque si se pudieron identificar las posiciones de los multipletes como un todo.

La transición  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ , que en principio también es prohibida por la regla de selección de espín ( $\Delta S \neq 0$ ), presenta una intensidad débil, pero con una amplificación regional, fue posible identificar cuatro de los seis subniveles Stark. Las bandas de absorción más intensas son las asociadas con las transiciones  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4F_{5/2}, {}^2H_{29/2})$ ;  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2})$ ;  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ;  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4G_{5/2}, {}^2G_{17/2})$ .

Finalmente, es importante mencionar que fue muy difícil analizar los multipletes  ${}^2D_{13/2}$  y  ${}^2H_{19/2}$  porque se encuentran muy cerca de la región de absorción (280 nm) del cristal. Toda observación que se intentó hacer más allá de los 260 nm fue imposible.

En las Figuras 4.1a-4.1c se presenta el espectro de absorción a baja temperatura para la concentración de 0.5 % atómico. Para una mayor claridad el espectro se dividió por regiones para obtener mayor resolución.







En la figura 4.1b se puede apreciar el espectro de absorción para la importante transición  $(1) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . En este espectro se pueden observar dos bandas bien definidas centradas en 863.5 nm y 873.2 nm. Claramente puede verse que estas bandas presentan estructura, la cual se debe a la presencia de multicentros en el ion  $\text{Nd}^{3+}$  [14,15]. Las dos bandas que se observan corresponden a transiciones desde el estado fundamental  $(1) {}^4I_{9/2}$  a los subniveles Stark  $R_1$  y  $R_2$  del estado excitado metaestable  ${}^4F_{3/2}$ .

En la Tabla 4.1 se presenta un listado de los diferentes multipletes identificados en este trabajo con sus respectivos niveles de energía. Se pudieron identificar en total 81 niveles de energía Stark para el ion  $\text{Nd}^{3+}$  en el CGGG. No fue posible identificar más niveles debido al borde de absorción del cristal. Los niveles identificados concuerdan bastante bien con una simetría local  $D_2$  para los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  que sustituyen a los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ . En la simetría local  $D_2$  cada estado  ${}^{2S+1}L_J$  se desdobla en  $J + 1/2$  componentes Stark de acuerdo con la regla de la doble degeneración de Kramers [44]. Así, considerando que todas las transiciones asociadas con estos niveles corresponden a una representación  $E_{1/2}$  (o  $\Gamma_5$ ), tales transiciones deben ser, como se observó experimentalmente, independientes de la polarización incidente en la simetría  $D_2$ .

Es importante señalar que la posición de los picos de las líneas de absorción corresponden, en principio, a la convolución de las líneas de absorción de los centros de  $\text{Nd}^{3+}$  no equivalentes (multicentros), de tal forma que cada nivel de energía de la Tabla 4.1 se puede considerar como el valor promedio de estos centros.



Tabla 4.1. Niveles de energía a 18 K del ion Nd<sup>3+</sup> en el cristal granate Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [24].

Multipletes	Energía (cm <sup>-1</sup> )
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3941; 3957; 3987; 4037; 4070; 4405; 4456
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	5767; 5827; 5995; 6002; 6527; 6596; 6693; 6720
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	11467; 11587
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	12406; 12422; 12468; 12547; 12610; 12674; 12886; 12919
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	13404; 13458; 13605; 13661; 13793
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14662; 14749; 14814; 14858; 14947
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	15797; 15898; 16000; 16129
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	16949; 17006; 17064; 17123; 17361; 17452; 17636;
<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> , <sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	18832; 18939; 19083; 19230; 19373; 19455; 19493; 19841; 20120
<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub> , <sup>2</sup> D <sub>23/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> , <sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	20876; 21052; 21141; 21164; 21253; 21598; 21786; 21881; 22123
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	23201
<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	23640
<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	26109
<sup>2</sup> I <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>1/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>3/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	27778; 28011; 28409; 28986; 29155; 29412; 30030
<sup>2</sup> L <sub>15/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>7/2</sub> , <sup>2</sup> I <sub>13/2</sub> , <sup>2</sup> L <sub>17/2</sub>	30395; 30769; 31545
<sup>2</sup> H <sub>19/2</sub>	32786; 33222
<sup>2</sup> D <sub>13/2</sub>	34129; 34482

## 4.2 Espectros de absorción a temperatura ambiente

El espectro de absorción a temperatura ambiente es muy semejante al espectro de absorción a baja temperatura (18K), excepto que el espectro a temperatura ambiente presenta algunos ensanchamientos en las líneas de absorción, además de presentar algunas líneas de absorción de poca intensidad en el lado de baja energía de cada transición. Estas líneas están asociadas con el poblamiento térmico de los niveles excitados del estado base  $^4I_{9/2}$ . Esto se debe a que a temperatura ambiente los niveles (2) y (3) aparecen térmicamente poblados  $\left[ N_2 / N_1 = e^{-(\Delta E/kT)} = 0.43, N_3 / N_1 = e^{-(\Delta E/kT)} = 0.41 \text{ respectivamente} \right]$ , por lo que comienzan a aparecer transiciones desde los niveles (2) y (3) a niveles superiores y el espectro se vuelve más ancho.

En las figuras 4.2a-4.2c se presenta el espectro de absorción a temperatura ambiente para el cristal dopado con 0.5 % atómico (2 % en el fundente). Se procedió a presentar el espectro por regiones para obtener mayor resolución. En la figura 4.2c se puede apreciar el espectro de absorción para la importante transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ . Como puede observarse las dos bandas se volvieron más anchas y siguen presentando estructura.

En la figura 4.3 se presentan los espectros de absorción a temperatura ambiente para las diferentes concentraciones del ion  $\text{Nd}^{3+}$  que se usaron en este trabajo. Puede apreciarse claramente que las bandas de absorción se vuelven un poco más anchas con el aumento de la concentración del ion. Este efecto es el resultado de la aparición de nuevos centros no equivalentes del ion  $\text{Nd}^{3+}$  con el aumento de la concentración [14,15,68-69].











A partir de los espectros de absorción de la Figura 4.3 se seleccionaron los multipletes para poder aplicar la teoría de Judd-Ofelt (JO) y determinar, por primera vez, los parámetros fenomenológicos de Judd-Ofelt ( $\Omega_2, \Omega_4$  y  $\Omega_6$ ) del ion  $Nd^{3+}$  en el cristal  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  para las diferentes concentraciones del ion  $Nd^{3+}$ . A manera de ejemplo, en la figura 4.4 se muestran los multipletes seleccionados para la concentración de 0.5 % atómico para determinar los parámetros de Judd-Ofelt del ion  $Nd^{3+}$  en CGGG:Nd. Para todas las concentraciones se usaron los mismos multipletes.

### 4.3 Análisis de Judd-Ofelt.

Como se mencionó anteriormente, para poder determinar los parámetros de Judd-Ofelt del ion  $Nd^{3+}$  en el cristal granate  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  se requiere del espectro de absorción a temperatura ambiente. Un análisis cuidadoso de este espectro permitió obtener las bandas útiles para el análisis de Judd-Ofelt. A manera de ejemplo, en la Figura 4.4 se presentan las bandas que se seleccionaron para la concentración de 0.5 % atómico. La intensidad experimental de línea estimada para cada transición  $J \rightarrow J'$  se obtuvo con ayuda de:

$$S_{\text{exp}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \rho \bar{\lambda} e^2} \frac{9n\Gamma}{(n^2+2)^2}, \quad (4.1)$$



donde  $\Gamma$  representa a la absorbancia integrada para cada transición  $J \rightarrow J'$ ,  $(2J+1)$  es la multiplicidad del estado ( $J=9/2$ ),  $\rho$  es la concentración del ion  $Nd^{3+}$  en el CGGG (0.025, 0.12, 0.25, 0.5 y 2 % atómico),  $\bar{\lambda}$  es la longitud de onda media de la transición de absorción,  $n$  es el índice de refracción, y  $e$  es la carga del electrón. Las absorbancias integradas se calcularon con ayuda de un programa de computadora, donde se tomó en cuenta que si dos o más multipletes se traslapan, la absorbancia total integrada se considera como un solo punto experimental.

Como el índice de refracción  $n$  depende de la longitud de onda, se tuvo que estimar con ayuda de la ecuación de Sellmeier [54] la cual está dada por:

$$n = \left[ 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} \right]^{1/2}, \quad (4.2)$$

donde los valores de los parámetros  $A = 2.278$  y  $B = 11420 \text{ nm}^2$  se tomaron de los utilizados en el YAG [46].

Las intensidades estimadas de las bandas de absorción para cada transición dipolar eléctrica se determinaron por medio de la expresión siguiente:

$$S_{est}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L) J \| U^{(t)} \| (S', L') J' \rangle \right|^2, \quad (4.3)$$

donde los elementos de matriz reducida  $\langle (S, L) J \| U^{(t)} \| (S', L') J' \rangle$  para el ion  $Nd^{3+}$  en el CGGG se tomaron de los obtenidos por Lomheim and DesHazer [54] para el ion  $Nd^{3+}$  en  $LaCl_3$  (ver Tabla 3.3). Esto puede hacerse porque los elementos de matriz cambian relativamente poco de una matriz a otra.

En la Tabla 4.2 se presentan los valores obtenidos para las absorbancias integradas a partir del espectro de absorción a temperatura ambiente. Algunas de las bandas de absorción son el resultado de dos o más líneas intermultipletes. También se presentan las intensidades de línea experimentales, estimadas, los índices de refracción (usando la ecuación de Sellmeier) para cada multiplete, y los elementos de matriz reducida que se usaron en este trabajo. Cuando una banda de absorción es el resultado de la superposición de varias líneas asignadas a diferentes transiciones intermultipletes, los elementos de matriz son el resultado de la suma de los correspondientes elementos de matriz asociados a cada transición.

Ahora bien, los parámetros de Judd-Ofelt se estimaron por medio de un ajuste de mínimos cuadrados entre los valores experimentales  $S_{exp}$  y las intensidades estimadas  $S_{est}$ , tratando a los parámetros  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  como parámetros ajustables. Los valores estimados para  $\Omega_2, \Omega_4$  y  $\Omega_6$  en el intervalo de concentraciones de 0.025-2 % atómico de iones  $Nd^{3+}$ , se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.2. Estados excitados, absorbancias integradas, índices de refracción, intensidades de línea estimadas, intensidades de línea experimentales y elementos de matriz reducida (0.5 % at.).

$ 4f^n [S', L'] J' \rangle$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Gamma = \int \alpha(\lambda) d\lambda$	$n_\lambda$	$S_{est}$	$S_{exp}$	$\langle \ U^{(2)}\  \rangle^2$	$\langle \ U^{(4)}\  \rangle^2$	$\langle \ U^{(6)}\  \rangle^2$
${}^4F_{3/2}$	876	30.979	1.820	0.90665	1.22537	0.0000	0.2283	0.0557
${}^4F_{5/2}, {}^2H_{29/2}$	806	130.510	1.822	4.16519	4.02849	0.0102	0.2423	0.5171
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	746	116.480	1.824	3.98862	4.10953	0.0011	0.0433	0.6618
${}^4F_{9/2}$	681	10.564	1.827	0.39652	0.30088	0.0007	0.0094	0.0398
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{17/2}$	585	80.799	1.832	3.52873	3.55473	0.9725	0.5946	0.0649
${}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}, {}^2K_{13/2}$	521	42.780	1.839	2.10366	1.79859	0.0675	0.2209	0.1263
${}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2}, {}^2K_{15/2}$	471	4.479	1.845	0.04921	0.43711	0.0010	0.04678	0.0368
${}^2P_{1/2}$	437	0.906	1.851	0.26368	0.14065	0.0000	0.0411	0.0000

Tabla 4.3. Parámetros de Judd-Ofelt, desviaciones cuadráticas medias y factores de calidad espectroscópica como función de la concentración del ion  $Nd^{3+}$  en CGGG.

Concentración de $Nd^{3+}$ (% at.)	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	dcm	$X = \Omega_4/\Omega_6$
0.025	0.16	3.99	5.01	0.057	0.80
0.125	0.15	4.17	4.67	0.085	0.89
0.25	0.35	3.38	4.46	0.010	0.86
0.5	0.51	3.68	4.59	0.091	0.80
2.0	1.07	3.63	4.78	0.088	0.76

Es conveniente señalar que los parámetros de Judd-Ofelt, y por lo tanto, todos los parámetros estimados a partir de ellos, deben considerarse como valores promedios sobre los centros no equivalentes del ion  $Nd^{3+}$ . Los resultados que se obtuvieron están en buen acuerdo con otros medios activos láser, esto es, los parámetros de Judd-Ofelt mantienen la tendencia  $\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$  [46,70]. En la Tabla 4.4 se presentan dos excepciones notables que no cumplen con esta tendencia, la primera se refiere al compuesto  $YVO_4:Nd^{3+}$  y la segunda al compuesto  $Bi_{12}SiO_{20}:Nd^{3+}$ . En ambos casos, la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  depende fuertemente del elemento de matriz  $\langle\langle U^{(2)} \rangle\rangle$ . Esta transición para el ion  $Nd^{3+}$  es hipersensitiva y por tanto, el parámetro  $\Omega_2$  estará casi totalmente determinado por la intensidad de esta banda. En el caso del  $YVO_4:Nd^{3+}$ , el valor del parámetro  $\Omega_2$  resulta importante para determinar la eficiencia de bombeo del cristal láser dopado con  $Nd^{3+}$  en la longitud de onda de 5800 Å para la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ . Ahora bien, puesto que el pico de emisión en el espectro solar se encuentra en alrededor de 5000 Å, el  $YVO_4:Nd^{3+}$  presentará una mayor eficiencia en un esquema de bombeo solar que los otros materiales de la Tabla 4.4.

Para obtener una estimación de la calidad del ajuste se evaluó la desviación cuadrática media ( $dcm$ ) con ayuda de la siguiente expresión:

$$dcm = \left( \sum_{i=1}^q \frac{(S_{est} - S_{exp})^2}{q-p} \right)^{1/2}, \quad (4.4)$$

Tabla 4.4. Parámetros de Judd-Ofelt para el ion  $\text{Nd}^{3+}$  en diferentes matrices huésped [46].

Matriz huésped	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_6$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$	0.2	2.7	5.0
$\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$	1.24	4.68	5.85
$\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$	0.93	2.94	4.41
$\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}^{3+}$	2.11	4.39	6.04
$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$	5.88	4.08	5.11
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$	0.05	3.25	3.66
$\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$	0.87	3-44	9.47
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (0.025 % at.)	0.16	3.99	5.01
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (0.125 % at.)	0.15	4.17	4.67
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (0.25 % at.)	0.35	3.88	4.46
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (0.5 % at.)	0.51	3.68	4.59
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (2 % at.)	1.07	3.63	4.78
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}^{3+}$ (0.01%)	106.767	3.385	8.386

donde  $q$  es el número de transiciones consideradas en el ajuste (transiciones intermultipletes), ocho para el CGGG, y  $p$  es el número de parámetros ajustables, tres en este caso. El valor calculado para la desviación cuadrática media para todas las concentraciones se encuentra alrededor de 0.06-0.09 lo que muestra que los ajustes son buenos (ver Tabla 4.3).

En la Tabla 4.3 puede apreciarse que el factor de calidad espectroscópica  $X$  no cambia de forma significativa con la concentración del  $\text{Nd}^{3+}$ , lo que significa que las probabilidades de transición entre los niveles Stark no se ven afectadas por la incorporación de centros activos. Los valores para  $X$  (0.8-0.9) están en buen acuerdo con los reportados para otros cristales láser basados en  $\text{Nd}^{3+}$  [71].

Con los valores obtenidos para  $\Omega_2, \Omega_4$  y  $\Omega_6$  y con ayuda de la ecuación (4.3) se procedió a calcular las probabilidades de emisión radiativa  $A_{de}(J \rightarrow J')$  para las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} ({}^4I_{9/2,11/2,13/2,15/2})$  por medio de la ecuación [46]:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+1)^2}{9} S_{est}(J \rightarrow J'). \quad (4.5)$$

También se estimaron la vida media radiativa  $\tau_R$  para el nivel  ${}^4F_{3/2}$  y los factores de distribución (branching ratios)  $\beta_{J \rightarrow J'}$  de luminiscencia para las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/2,13/2,15/2}$ . Las expresiones que se utilizaron para llevar a cabo estas estimaciones son:

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')}, \quad (4.6)$$

$$\beta_{J \rightarrow J'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')}. \quad (4.7)$$

Los valores obtenidos de  $\tau_R$ ,  $\beta_{J \rightarrow J'}$  y  $A_{de}$  para cada concentración de neodimio, se listan en la Tabla 4.5. Se puede observar que los valores de los factores de distribución son independientes de la concentración del  $Nd^{3+}$ , esto se debe a que la probabilidad de emisión radiativa  $A_{de}(J \rightarrow J')$  para las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}$  depende solamente de los parámetros  $\Omega_4, \Omega_6$ , y no de  $\Omega_2$  cuyos elementos de matriz para transiciones entre estos estados son iguales a cero [72]. Como era de esperarse, el canal  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  presenta el factor de distribución más grande, lo que está en muy buen acuerdo con los valores reportados en la literatura para el ion neodimio en otros cristales, por tratarse del canal láser principal [10,11,70,71]. Este resultado apoya la validez de los cálculos de JO para obtener los parámetros espectroscópicos del ion  $Nd^{3+}$  en el cristal CGGG.

Con el valor calculado para  $\tau_R$  se procedió a estimar la razón no-radiativa  $W_{NR}$  para el nivel  ${}^4F_{3/2}$  con ayuda de la siguiente expresión:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_R}, \quad (4.8)$$

donde  $\tau_R$  es el valor estimado previamente y  $\tau_F$  es la vida media de fluorescencia.

Para poder calcular la eficiencia cuántica del estado  ${}^4F_{3/2}$  del ion  $Nd^{3+}$  en  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  se requiere conocer el tiempo de vida media de fluorescencia de este estado. Las vidas medias por fluorescencia a temperatura ambiente desde el nivel  $R_1({}^4F_{3/2})$  al estado base  ${}^4I_{9/2}$  para las diferentes concentraciones fueron medidas por Daniel Jaque. Las eficiencias cuánticas se calcularon con ayuda de la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\tau_F}{\tau_R}. \quad (4.9)$$

En la Tabla 4.5 se puede observar que la eficiencia cuántica disminuye con el aumento de la concentración, desde un valor cercano a la unidad hasta 0.13 para el cristal con mayor concentración. Se puede observar claramente que las mejores eficiencias cuánticas se obtienen para los cristales con menor concentración de  $Nd^{3+}$ . Esta disminución en la eficiencia se debe a una extinción de la luminiscencia (concentration quenching) con el aumento de los iones  $Nd^{3+}$  [14,15].

Finalmente, en la figura 4.5 se muestra el comportamiento de los coeficientes de Judd-Ofelt y el factor de calidad espectroscópica para las diferentes concentraciones del ion  $Nd^{3+}$  en el cristal granate CGGG.



Tabla 4.5. Probabilidades de emisión radiativa, vidas medias radiativas, eficiencias cuánticas y factores de distribución para las distintas concentraciones de las diferentes transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$ .

Concentración de $\text{Nd}^{3+}$ (% at.)	0.025		0.125		0.25		0.5		2	
	$A_{de}(s^{-1})$	$\beta_{J \rightarrow J'}$	$A_{de}(s^{-1})$	$\beta_{J \rightarrow J'}$	$A_{de}(s^{-1})$	$\beta_{J \rightarrow J'}$	$A_{de}(s^{-1})$	$\beta_{J \rightarrow J'}$	$A_{de}(s^{-1})$	$\beta_{J \rightarrow J'}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1628	0.41	1658	0.42	1536	0.42	1500	0.41	1497	0.40
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1957	0.49	1873	0.48	1772	0.48	1795	0.49	1848	0.50
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	380	0.10	354	0.09	338	0.09	348	0.09	362	0.10
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	21	0.0053	20	0.005	18	0.005	19	0.005	20	0.005
$\tau_F(\mu s)$	241		247		221		200		36	
$\tau_R(\mu s)$	251		256		273		273		268	
$\eta$	0.96		0.94		0.81		0.73		0.13	
$W_{NR}(\mu s^{-1})$	165.31		142.33		861.88		1336.99		24046.43	

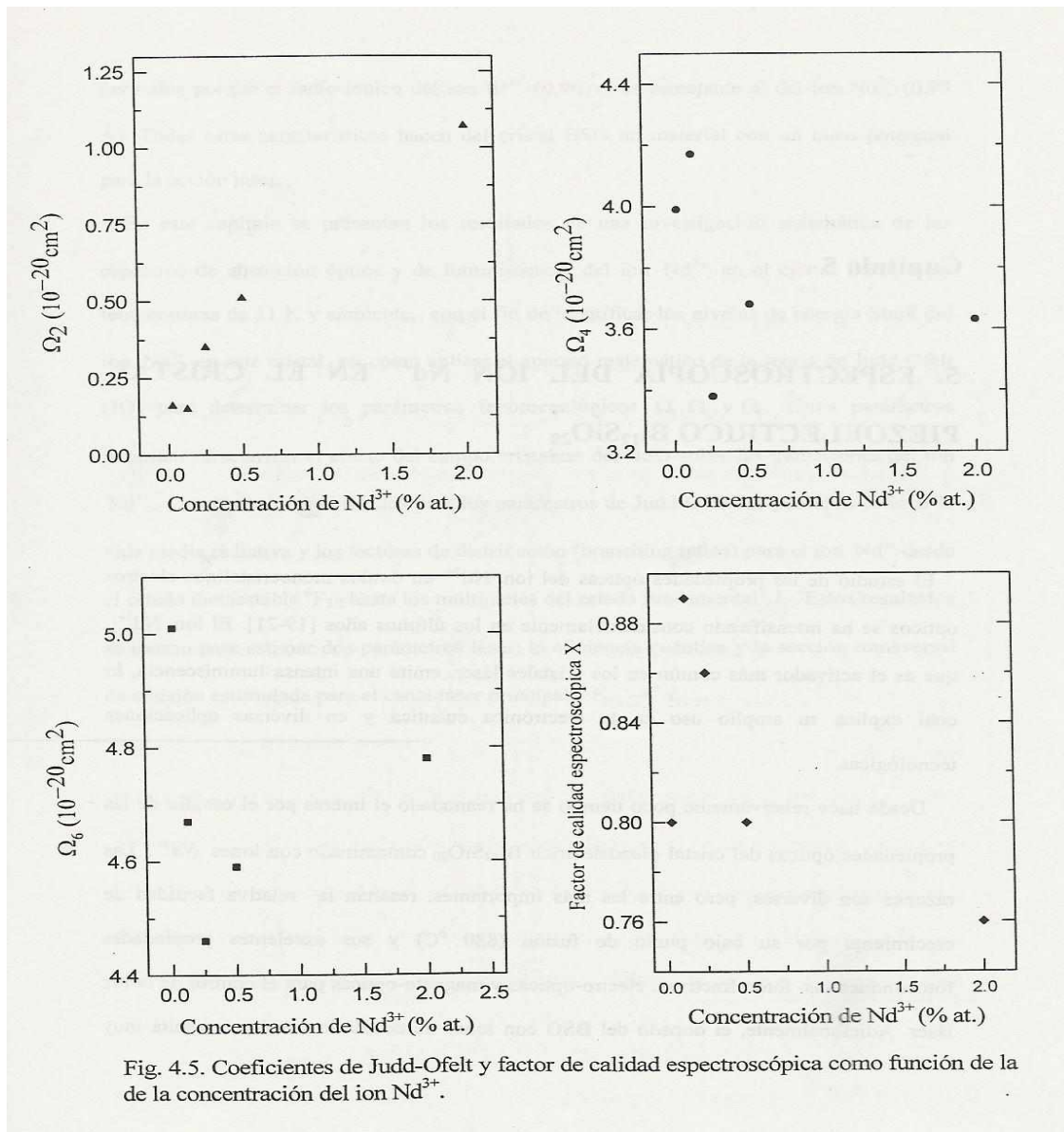


Figura 4.5. Coeficientes de Judd-Ofelt y factor de calidad espectroscópica como función de la concentración del ion  $Nd^{3+}$ .

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL ION  $\text{Nd}^{3+}$  EN  
LOS CRISTALES  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Y  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

TESIS QUE PRESENTA  
M. en C. FAUSTO RAMOS LARA

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN FÍSICA

DICIEMBRE DE 2002



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA