
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LOS IONES Er^{3+} ,
 Ho^{3+} Y Pr^{3+} EN MATRICES DE SiO_2 PREPARADAS POR LA
TECNICA SOL-GEL**

Tesis que presenta:

Fís. Marisol Gómez Miranda

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Asesora:

Dra. Rebeca Sosa Fonseca

México, D.F. Julio 2015

JURADO CALIFICADOR



Presidente

Dr. Enrique Camarillo García
Instituto de Física UNAM
Departamento de Física UNAM



Secretario

Dr. Gerardo Muñoz Hernández
Departamento de Física UAM-I



Vocal

Dra. Rebeca Sosa Fonseca
Departamento de Física UAM-I

En recuerdo de mi padre.

Con cariño y respeto a mi madre.

A mi hermano por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma especial a mi asesora, ***Dra. Rebeca Sosa Fonseca***, por su gran dedicación y colaboración en el desarrollo de esta tesis de maestría, pero sobre todo por el apoyo, confianza y afecto, brindados durante todo el tiempo en el que curse la maestría.

Agradezco a mis sinodales ***Dr. Gerardo Muñoz Hernández*** y el ***Dr. Enrique Camarillo García*** por sus correcciones y comentarios que ayudaron a mejorar este trabajo. Debo agradecer su amabilidad y disponibilidad durante el proceso de revisión de tesis.

Quiero agradecer la colaboración del ***Dr. Celso Velásquez Ordoñez*** del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de Guadalajara, quien realizó la síntesis y preparación de los monolitos de óxido de silicio dopados con lantánidos trivalentes. También la colaboración de la ***Dra. Alma Mireya Arrieta Castañeda*** de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, por el apoyo para la realización de los estudios de espectroscopia EDS.

A mi madre: ***María de Jesús***, por su apoyo y comprensión, porque siempre me alienta a seguir adelante. Agradezco a mi hermano: ***Ricardo Luis*** por ser un gran ejemplo de capacidad y superación.

Agradezco a ***Daniel Quiroz*** por su apoyo incondicional, por su comprensión y cariño.

De manera muy particular agradezco a mis compañeros del laboratorio de Espectroscopia Magneto-Óptica, Daniel Huerta y Raúl, por los buenos momentos y las largas discusiones en torno a nuestros trabajos. De la misma manera a todas las personas con quienes compartí estos años, en particular Daniel Martínez, Tanía, Rafael y Keren.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	5
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	9
CAPITULO 1	13
CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	13
1.1 Generalidades sobre la interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia.	14
1.1.1 Tratamiento clásico de la interacción radiación-materia.....	15
1.1.2 Aproximación semiclásica de la interacción radiación-materia.....	17
1.2 Modelo de Einstein para el proceso de absorción-emisión de radiación.	21
1.3 Diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y la materia.....	25
1.4 Reglas de selección para las transiciones.	33
1.5 Propiedades generales de los espectros de absorción y emisión en los sistemas sólidos.	36
1.5.1 Propiedades generales del espectro de absorción en sistemas sólidos.	39
1.5.2 Propiedades generales del espectro de emisión en sistemas sólidos.....	46
CAPITULO 2	51
IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES	51
2.1 Configuración Electrónica.	52
2.2 Propiedades ópticas de iones libres.	54
2.3 Propiedades ópticas de iones lantánidos trivalentes en sólidos.	56

CAPITULO 3	59
PREPARACIÓN DE MATERIALES Y TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	59
3.1 Método Sol-Gel.....	60
3.1.1 Química del Proceso Sol-Gel.	61
3.1.2 Química en solución de precursores tipo alcóxidos metálicos.....	63
3.2 Preparación de materiales.	64
3.3 Técnicas Espectroscópicas.....	65
3.3.1 Absorción Óptica.....	66
3.3.2 Fotoluminiscencia.	69
3.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.....	71
CAPITULO 4	74
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	74
4.1 Propiedades espectroscópicas de SiO ₂ puro.	76
4.1.1 Espectros de Absorción y de Fotoluminiscencia.	77
4.2 Propiedades espectroscópicas de SiO ₂ :Er ³⁺	79
4.2.1 Espectros de Absorción.....	80
4.2.2 Espectros de Fotoluminiscencia.	84
4.2.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.....	93
4.3 Propiedades espectroscópicas de SiO ₂ :Ho ³⁺	97
4.3.1 Espectros de Absorción.....	98
4.3.2 Espectros de Fotoluminiscencia.	102
4.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.....	108
4.4 Propiedades espectroscópicas de SiO ₂ :Pr ³⁺	112
4.4.1 Espectros de Absorción.....	113
4.4.2 Espectros de Fotoluminiscencia.	116
4.4.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.....	122
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	126
BIBLIOGRAFÍA	129
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	132
APENDICE A	136
APENDICE B	138

RESUMEN

Los iones lantánidos trivalentes tienen una gran diversidad de líneas en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético; esto hace que se puedan diseñar una gran cantidad de materiales con pequeñas trazas de estos iones como dopante, lo que los convierte en materiales con gran potencial para aplicaciones tecnológicas como: emisores de luz blanca, emisión laser, almacenamiento óptico de información, celdas y paneles solares, aplicación en sistemas de comunicación, diseño de transferencia de carga en circuitos microelectrónicos, por mencionar algunas. En los últimos años se están desarrollando materiales amorfos y policristalinos elaborados por medio de la técnica Sol-Gel, los cuales tienen un sin fin de aplicaciones y una de ellas son las aplicaciones luminiscentes.

En este trabajo se presentan las características ópticas de absorción y de emisión de los iones Er^{3+} , Ho^{3+} y Pr^{3+} incorporados como dopantes en una matriz de SiO_2 preparada por la técnica sol-gel. Las propiedades ópticas se midieron a temperatura ambiente en muestras sin ningún tratamiento térmico. Los espectros de absorción presentan las bandas típicas correspondientes a cada uno de los iones lantánidos trivalentes y son ajustadas con bandas gaussianas para obtener las áreas bajo la curva, para un análisis cualitativo de las intensidades relativas de cada transición. Se identifican las principales transiciones de cada uno de estos iones cuya naturaleza es de tipo dipolar eléctrico. Con los resultados obtenidos en las mediciones de la absorción y de la emisión se construyeron los diagramas de niveles de energía correspondientes a cada uno de los iones en matrices de SiO_2 . Adicionalmente se

presenta un estudio de espectroscopía EDS con la finalidad de comprobar la composición de cada uno de los monolitos.

El análisis de los datos de absorción y de emisión nos indica que existe una buena incorporación de los iones lantánidos trivalentes Er^{3+} , Ho^{3+} y Pr^{3+} en la matriz de SiO_2 preparadas por medio de la técnica Sol-Gel; se determinó también, que existe un mecanismo de interacción óptica, entre el ion dopante y la matriz, mediante mecanismos de reabsorción entre el ion lantánido y la matriz de óxido de silicio. En particular, los monolitos de SiO_2 dopados con iones lantánidos trivalentes son buenos candidatos para la generación de luz blanca.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día se están desarrollando materiales amorfos y policristalinos con aplicaciones luminiscentes, algunos de estos materiales son elaborados por medio de la técnica Sol-Gel, ya que dicha técnica tiene menores complicaciones, es un proceso que se realiza a temperatura ambiente y el material final es más homogéneo si se compara con otros materiales obtenidos por procesos en los cuales la difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria.

El objetivo principal es obtener materiales que al ser excitados con una fuente de energía radiante, emitan luz con longitudes de onda que sean útiles para aplicaciones específicas, tales como: emisores de luz blanca, emisión laser, almacenamiento óptico de información, celdas y paneles solares, aplicación en comunicaciones, diseño de transferencia de carga en circuitos micro-electrónicos, ventanas ópticas, por mencionar algunas.

Dentro de la ingeniería o el diseño de materiales ópticos, es importante entender los procesos luminiscentes que ocurren en los distintos materiales sólidos dopados con iones de lantánidos trivalentes, ya que la aplicación tecnológica de dichos iones se basa en la interacción de la luz con la materia. Cuando a un sólido, cristal o amorfos (vidrio) se le incorporan iones lantánidos trivalentes, como también se conoce al grupo de las tierras raras, les pueden proporcionar propiedades ópticas importantes para su aplicación tecnológica.

La versatilidad de aplicación en sistemas ópticos de los lantánidos trivalentes proviene de la gran variedad de niveles de energía que tienen en la región UV-VIS-IR del espectro

electromagnético; y se busca optimizar sus propiedades espectroscópicas en la matriz de SiO₂. Los lantánidos trivalentes tienen la característica de que su capa 4f se encuentra incompleta y a su vez se encuentra cubierta por la última capa completa, lo cual hace que su comportamiento óptico sea como el de un ion libre.

Los espectros de absorción y de emisión de los lantánidos trivalentes están constituidos por un gran número de bandas en la región UV-VIS-NIR; las cuales corresponden fundamentalmente a las transiciones intraconfiguracionales entre estados 4f, predominando las de tipo dipolar eléctrico. La estructura que los rodea, las electronegatividades de los iones, sus energías de ionización, las valencias y sus radios iónicos, son determinantes en las intensidades de las bandas de absorción y de emisión. De hecho los lantánidos trivalentes se han usado como sondas ópticas para entender los distintos mecanismos de migración y de transferencia de energía de la radiación (luz) que incide sobre los materiales.

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio experimental sistemático sobre los efectos ópticos de iones lantánidos trivalentes Er³⁺, Ho³⁺ y Pr³⁺, incorporados en matrices de SiO₂ elaborados por el método Sol-Gel. Este consiste fundamentalmente de:

- El estudio y la caracterización, de las propiedades ópticas básicas (espectros de absorción y de emisión) de monolitos de SiO₂, dopados con iones lantánidos trivalentes, Er³⁺, Ho³⁺ y Pr³⁺. La caracterización se hizo a temperatura ambiente para muestras sin ningún tratamiento térmico.
- Elaboración de los diagramas de niveles de energía para cada ion, a partir de los espectros de absorción y emisión, esto para entender los mecanismos de las transiciones radiativas y no radiativas de los espectros.
- Ajuste por medio de gaussianas de los espectros de absorción para tener información semicuantitativa sobre las probabilidades de transición de los estados excitados.
- Estudios de microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), para las muestras dopadas con los lantánidos trivalentes Er³⁺, Ho³⁺ y Pr³⁺, para obtener la composición y algunas imágenes de mapeo de las muestras. Al tener muestras sin tratamiento térmico,

sabemos que tenemos residuos de los solventes utilizados para la elaboración de las muestras y con esta técnica lo corroboramos.

Por otro lado, dadas las propiedades espectroscópicas del Er^{3+} , las cuales son bien conocidas ya que existe un sin fin de materiales en los que se ha incorporado con gran éxito, es posible usarlo como una “sonda” para entender el comportamiento óptico de los monolitos preparados por la técnica Sol-Gel, como se ha hecho en distintos sistemas cristalinos.

Los monolitos de SiO_2 contaminados con iones lantánidos trivalentes, presentan los espectros característicos de cada ion en la matriz de vidrio bajo una excitación de luz en el rango UV. La espectroscopia de absorción de estos monolitos dopados con los lantánidos trivalentes Er^{3+} , Ho^{3+} y Pr^{3+} presenta los espectros característicos de cada ion lantánido libre; además de la banda intrínseca del material. En los espectros de emisión se observa una banda ancha similar al espectro del monolito sin dopar y algunos “huecos” (reabsorción) en las longitudes de onda donde absorbe el ion lantánido respectivo, lo cual sugiere la existencia de un mecanismo de transferencia de energía de la matriz del SiO_2 al ion lantánido.

Para su presentación, esta tesis está dividida en cuatro capítulos y dos apéndices.

- En el primero se presenta un resumen de los conceptos teóricos básicos de la interacción radiación-materia y los principales aspectos sobre los efectos que produce la incidencia de luz de cierta frecuencia sobre los materiales. También se estudia de manera general la estructura de los espectros de absorción y emisión producidos por iones lantánidos en materiales sólidos.
- En el capítulo dos, se proporcionan los conocimientos básicos requeridos para el entendimiento de las propiedades ópticas de los iones de tierras raras incorporados en materiales de estado sólido.
- En el tercer capítulo, se da una breve descripción de las aplicaciones y las características del método Sol-Gel para la elaboración de materiales sólidos vítreos. El procedimiento utilizado para la preparación de las muestras.

También se describen las técnicas espectroscópicas y los equipos que se utilizaron para la caracterización espectroscópica de estos materiales.

- En el capítulo cuatro, se presentan los resultados obtenidos en los tres sistemas: $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$, $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ y $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ y se hace un análisis de las mediciones.
- Al final, se presenta un resumen de las principales conclusiones obtenidas del análisis y se plantean algunos trabajos a futuro para completar la caracterización óptica de estos materiales.
- En los dos apéndices se muestran los trabajos elaborados a partir de esta tesis, los cuales fueron aceptados para su presentación en congresos internacionales.

CAPITULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

1.1 Generalidades sobre la interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia.

1.1.1 Tratamiento clásico de la interacción radiación-materia.

1.1.2 Aproximación semiclásica de la interacción radiación-materia.

1.2 Modelo de Einstein para el proceso de absorción-emisión de radiación.

1.3 Diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

1.4 Reglas de selección para transiciones.

1.5 Propiedades generales de los espectros de absorción y emisión en los sistemas sólidos.

1.5.1 Propiedades generales del espectro de absorción en sistemas sólidos.

1.5.2 Propiedades generales del espectro de emisión en sistemas sólidos.

La espectroscopía estudia la relación que existe entre la radiación electromagnética y la materia, en especial la espectroscopia óptica es una técnica que permite el conocimiento de esta relación en el rango UV-VIS-NIR. Dicha técnica se utiliza fundamentalmente para identificar la estructura y el ambiente de los átomos y/o las moléculas, por medio del análisis de la radiación emitida o absorbida por ellos. La radiación que proviene del centro absorbedor y/o emisor, forma un espectro que está constituido por bandas o líneas discretas y cada línea, banda o conjunto de bandas es característico de un ion o molécula particular. Los procesos de absorción y emisión óptica que se presentan en materiales que contienen iones metálicos ópticamente activos, se deben básicamente a la interacción de la radiación que incide sobre ellos y que genera luz en la región UV-VIS-NIR.

En este capítulo se presentan los conceptos básicos de la espectroscopía y los principales aspectos teóricos basándose en un tratamiento semiclásico, sobre los efectos que produce la incidencia de luz de cierta frecuencia que es capaz de producir transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía de los iones ópticamente activos. También se estudia de manera general la estructura de los espectros de absorción y emisión producidos por iones metálicos en materiales sólidos.

1.1 Generalidades sobre la interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia.

Los fenómenos de absorción óptica y luminiscencia que se presentan en los sólidos que contienen iones metálicos ópticamente activos, son debidos a la interacción de la radiación electromagnética incidente en dichos iones impureza presentes en el sistema, dando lugar a transiciones entre sus niveles electrónicos. Por esta razón se presenta un resumen de las ideas principales relacionadas con los fenómenos de interacción de una partícula cargada con el campo electromagnético, en el caso especial de moléculas, se está considerando que

ya que estas forman una estructura estable, es posible excitarlas electrónicamente, produciendo transiciones de los electrones o de la molécula ópticamente activa, dependiendo esto principalmente del tipo de enlace con el que estos átomos se unen para formar la molécula, esto es, enlace iónico o covalente, aunque cabe recordar que es el ambiente alrededor de la molécula, un factor muy importante para que estas transiciones se produzcan. El carácter complejo del espectro de luz absorbido y emitido por moléculas está relacionado directamente a la complejidad de los estados excitados moleculares debida al movimiento de los electrones, las vibraciones de las moléculas, y los grados de libertad rotacionales de la molécula. A esto, se le debe agregar el efecto de interacción de la molécula con sus alrededores, lo que lleva a un desdoblamiento de sus niveles electrónicos en multipletes.

1.1.1 Tratamiento clásico de la interacción radiación-materia.

Consideremos primero el caso de un sistema clásico, es decir, una partícula clásica cargada en presencia de un campo electromagnético clásico.

En este caso es bien conocido el resultado de que sobre una partícula de carga e se ejerce una fuerza del tipo¹

$$\vec{F} = e \left\{ \vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c} \right\} \quad (1.1)$$

donde \vec{E} y \vec{B} son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el campo de radiación. Esta fuerza es conocida como la **Fuerza de Lorentz**.

Si expresamos \vec{E} y \vec{B} en términos de los potenciales de campo escalar ϕ y vectorial \vec{A} , podemos reescribir la ecuación (1.1) como²

$$\vec{F} = e \left\{ -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \frac{\vec{v} \times (\nabla \times \vec{A})}{c} \right\} \quad (1.2)$$

¹ H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, USA, 2a. ed., 1980, p. 22

²*Ibid.*, p. 23

Además, es bien sabido el hecho de que la fuerza es derivable de un potencial generalizado U dado por³

$$U = e\phi - \frac{e}{c}(\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (1.3)$$

De manera que es posible construir la función lagrangiana para este sistema⁴

$$L = T - U = \frac{1}{2}mv^2 - e\phi + \frac{e}{c}(\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (1.4)$$

Con lo que la dinámica de la partícula cargada estará regida por las ecuaciones de Lagrange⁵

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1.5)$$

Sin embargo, existe una manera alternativa de describir la dinámica del sistema, la cual es completamente equivalente, y es el formalismo de Hamilton; en este, el sistema está caracterizado por una función hamiltoniana dada por⁶

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \left\{ \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right\} + e\phi \quad (1.6)$$

Y la dinámica del sistema queda en términos de las ecuaciones de Hamilton⁷

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.7)$$

³*Idem.*

⁴*Idem.*

⁵*Ibid.*, p. 21

⁶*Ibid.*, p. 346

⁷*Ibid.*, p. 342

Desde el punto de vista del formalismo de Hamilton es importante conocer el sistema físico formado por una carga puntual, e , clásica y el campo electromagnético, debido a que los resultados obtenidos para dicho sistema pueden ser extendidos para estudiar el caso de la interacción del campo electromagnético y un sistema atómico, donde la descripción de este último cae dentro del campo de la mecánica cuántica.

1.1.2 Aproximación semiclásica de la interacción radiación-materia.

La interacción del campo electromagnético con un ion ópticamente activo incorporado a un sistema sólido se puede tratar en una aproximación semiclásica. En este contexto, los iones son considerados desde el punto de vista de la mecánica cuántica y el campo electromagnético es tratado semiclásicamente⁸.

Como antecedentes para este problema, consideremos que, antes de la interacción del ion con la radiación electromagnética, este se encuentra en alguno de sus estados estacionarios, descrito por una función de onda ψ la cual satisface la ecuación de Schrödinger, dada por⁹

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.8)$$

donde ψ es la función de onda y \hat{H} es el operador hamiltoniano.

Por otra parte, al hacer incidir radiación electromagnética sobre el sistema, podemos considerarla como una perturbación al sistema, y en este contexto, la evolución temporal del sistema estará dada por la ecuación de Schrödinger correspondiente al sistema bajo la perturbación¹⁰

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)\psi \quad (1.9)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano total del sistema y \hat{H}_1 es el operador hamiltoniano de la interacción del ion con la radiación electromagnética.

⁸L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw Hill, Nueva York, 3a. ed., 1968, p. 177

⁹D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson-Prentice Hall, USA, 2a. ed., 2005, p. 340

¹⁰*Ibid.*, p. 342

Para construir el operador hamiltoniano del sistema, recurrimos al principio de correspondencia entre las formulaciones clásica y cuántica del problema. De esta manera, el hamiltoniano \hat{H} de una partícula cargada en presencia de un campo de radiación electromagnética en términos de los potenciales electromagnéticos (en unidades gaussianas), está dado por¹¹

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi \quad (1.10)$$

Sabemos que $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, sustituyendo en la ecuación (1.10) tenemos¹²

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi$$

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} [(\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A})] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\phi \quad (1.11)$$

donde m y e representan la masa y la carga del electrón, ϕ y \vec{A} son los potenciales escalar y vectorial asociados al campo electromagnético.

Así la ecuación de Schrödinger correspondiente es¹³

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} [(\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A})] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\phi \right\} \psi \quad (1.12)$$

Si suponemos que el campo de radiación electromagnética está sujeto a la norma de Coulomb, es decir $(\nabla \cdot \vec{A}) = 0$ y regresando a la variable \vec{p} , la ecuación (1.12) puede ser escrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\phi \right\} \psi \quad (1.13)$$

¹¹ L. I. Schiff, *op. cit.*, p. 177

¹² *Ibid.*, p. 178

¹³ *Ibid.*, p. 179

Observando la ecuación (1.13), podemos identificar que el hamiltoniano del sistema contiene dos contribuciones, una formada por el sistema sin perturbar (ion libre) \hat{H}_0 , y la otra debida a la perturbación (interacción ion-radiación electromagnética) \hat{H}_1 , las cuales denotamos respectivamente como:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e\phi \quad (1.14)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{2mc}(\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \quad (1.15)$$

En la mayoría de los casos de interés, la magnitud del potencial vectorial \vec{A} asociado con la radiación electromagnética que incide sobre un sistema iónico, resulta ser lo suficientemente pequeña en comparación con la magnitud de \hat{H}_0 como para que el segundo término de \hat{H}_1 (proporcional a A^2) pueda ser ignorado en la solución del problema, con lo cual la dinámica del sistema estará dada por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)\psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e\phi \right) + \frac{e}{2mc}(\vec{A} \cdot \vec{p}) \right\} \psi \quad (1.16)$$

A partir de la consideración anterior, se puede buscar la solución de la ecuación (1.16) en el contexto de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, considerando a \hat{H}_0 como el hamiltoniano del sistema sin perturbar y a \hat{H}_1 como el hamiltoniano de una perturbación.

Un resultado conocido de esta teoría es que el sistema descrito por la ecuación (1.16) puede sufrir transiciones entre los niveles de energía del hamiltoniano del sistema no

perturbado \hat{H}_0 y las probabilidades asociadas a estas transiciones están dadas por la “**Regla de Oro de Fermi**”¹⁴

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 g(\omega_f) \quad (1.17)$$

donde M_{if} es el elemento de matriz de la perturbación \hat{H}_1 entre estados inicial y final, es decir, $M_{if} = \langle i|\hat{H}_1|f\rangle$ y $g(\omega_f)$ es la densidad de estados finales accesibles al sistema como resultado de la transición.

En nuestro caso la perturbación es producida por la interacción de la radiación electromagnética, la cual es una perturbación periódica que podemos representar de la siguiente forma¹⁵

$$\hat{H} = \hat{V}^\pm e^{\pm i\omega t} \quad (1.18)$$

Con lo que la probabilidad de transición por unidad de tiempo del sistema bajo este tipo de perturbaciones estará dada por¹⁶:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (1.19)$$

Con la particularidad de que las energías de los estados inicial y final involucrados en la transición están relacionados de manera que¹⁷

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \quad (1.20)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía de un fotón de frecuencia ω , la cual debe sumarse o restarse de la energía del estado inicial para obtener así la energía del estado final del sistema atómico de interés. Según la ecuación (1.18) en el caso en que $E_f = E_i + \hbar\omega$ (correspondiente a la

¹⁴ L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, UNAM-FCE, México, 2a. ed., 2012, p. 630

¹⁵ *Ibid.*, p. 631

¹⁶ *Ibid.*, p. 632

¹⁷ *Idem.*

acción perturbadora) $\hat{H}_1 = \hat{V}e^{-i\omega t}$ el sistema atómico gana una energía $\hbar\omega$ durante la transición y por lo tanto, se puede entender a este proceso en términos de una absorción de radiación electromagnética. De manera análoga en el caso en que $E_f = E_i - \hbar\omega$ la perturbación queda descrita por $\hat{H}_1 = \hat{V}e^{i\omega t}$, aquí el sistema atómico pierde una energía $\hbar\omega$ lo que implica que la transición entre los niveles i y f se realiza mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $\hbar\omega$.¹⁸

1.2 Modelo de Einstein para el proceso de absorción-emisión de radiación.

En la sección anterior se consideraron las principales características de la interacción de un sistema atómico con la radiación electromagnética, las cuales se traducen en que el sistema atómico puede sufrir transiciones entre sus estados, involucrando la absorción o emisión de radiación electromagnética, sin embargo, no se consideraron otros aspectos relacionados con el fenómeno de absorción-emisión de radiación, tales como:

- a) El tipo de variables de las que depende la intensidad de “línea espectral”.
- b) El hecho de que, en un sistema atómico aislado (en ausencia de radiación electromagnética), se puede presentar el fenómeno de emisión espontánea, que debe ser incluido para entender correctamente y de manera global los procesos de absorción-emisión de radiación por parte de un sistema atómico interactuando con el campo electromagnético.

En este sentido, en esta sección se analizan los fenómenos de absorción y emisión de radiación por parte de un sistema atómico desde el punto de vista de los Coeficientes de Einstein, para tener una visión más completa de los procesos de absorción-emisión.

Consideremos un sistema de dos niveles mostrado en la Figura 1.1, donde E_1 y E_2 son las energías de los estados 1 y 2 respectivamente ($E_1 < E_2$), N_1 y N_2 son los números de centros ópticos en los niveles 1 y 2.

De acuerdo a este modelo es posible esperar que ocurran tres tipos diferentes de procesos radiativos, los cuales modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema.¹⁹

¹⁸*Idem.*

¹⁹A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall, Londres, 2a. ed., 1988, p.101

a) En presencia de radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$, un átomo en el nivel 1 puede sufrir una transición que lo lleve al estado 2 por medio de la absorción de un fotón de energía $h\nu_{12}$ esto lo vemos en la Figura 1.1(a); siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2. La probabilidad de que la transición sea llevada a cabo, se encuentra dada por el producto $B_{12}\rho(\nu_{12})$, donde B_{12} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{12}$ sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el número total de transiciones de este tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dado por la expresión $N_1B_{12}\rho(\nu_{12})$.²⁰

b) Un átomo que inicialmente se encuentra en el nivel 2, puede experimentar una transición espontánea que lo lleve al nivel 1, mediante un proceso de relajamiento que involucre la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$ esto lo vemos en la Figura 1.1(b). Si se denota por A_{12} la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso, entonces el número total de transiciones de este tipo que ocurren por unidad de tiempo y por unidad de volumen, está dado por el producto N_2A_{12} .²¹

c) La otra posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, se presenta cuando éste se encuentra inicialmente en el estado 2, sufre una transición estimulada debido a la presencia de la radiación de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$ esto lo vemos en la Figura 1.1(c), la cual lo lleva al nivel 1 mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$. De esta manera, si la probabilidad de que una transición de éste ocurra, es denotada por $B_{21}\rho(\nu_{12})$. Por lo tanto, el número total de transiciones de este tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y unidad de volumen, está dado por $N_2B_{21}\rho(\nu_{12})$.²²

Los coeficientes A_{12} , B_{12} y B_{21} describen las transiciones mencionadas anteriormente, y se les conoce como **Coefficientes de Einstein**; un resultado conocido es el que establece la relación entre ellos, y que a continuación presentamos.

Si se supone que el sistema ópticamente activo se encuentra contenido en la cavidad de un “cuerpo negro” a una temperatura T , entonces la condición de equilibrio entre la radiación (en el cuerpo negro) y el sistema, establece que la densidad espectral $\rho(\nu)$ asociada con dicha radiación debe satisfacer la ley de distribución de Planck²³

²⁰*Ibid.*, p. 102

²¹*Idem.*

²²*Idem.*

²³*Ibid.*, p. 96

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (1.21)$$

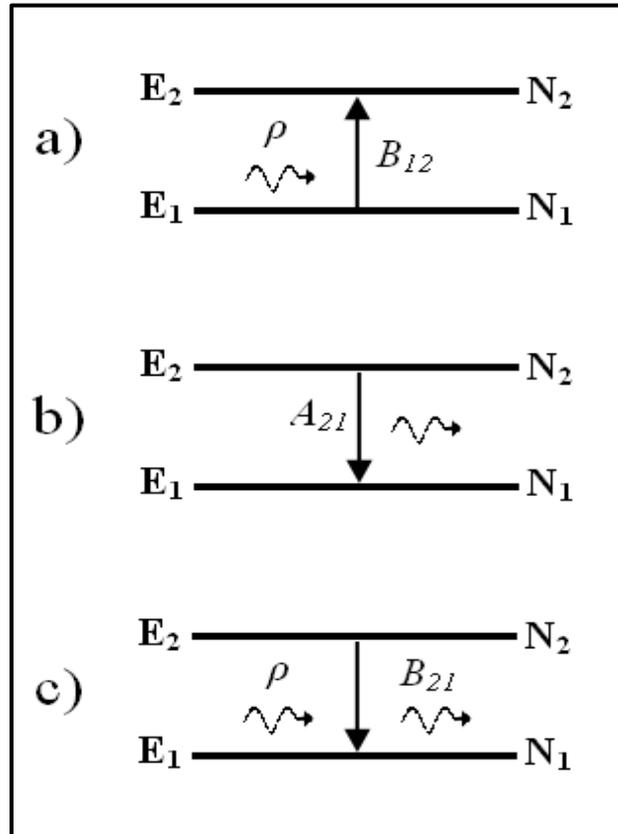


Figura 1.1 Modelo de Einstein para un sistema de dos niveles.

Por otra parte, en la situación de equilibrio termodinámico, la rapidez con que los átomos del sistema sufren transiciones en la dirección 1, debe ser igual al número de transiciones que por unidad de tiempo y por unidad de volumen, ocurren en la dirección $2 \rightarrow 1$. En consecuencia la condición de equilibrio termodinámico del sistema impone que, a la temperatura T se satisfaga la igualdad²⁴

$$A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) = B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) \quad (1.22)$$

²⁴*Ibid.*, p. 102

De donde se obtiene que la densidad espectral debe satisfacer la relación²⁵

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2}$$

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (1.23)$$

Cuando el sistema se encuentra en una condición de equilibrio termodinámico, el cociente entre las poblaciones N_1 y N_2 de cada uno de sus niveles de energía (a la temperatura T), está dado por²⁶

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{\Delta E/kT} \quad (1.24)$$

donde $\Delta E = E_2 - E_1$ es la diferencia entre los estados que intervienen en el proceso, mismos que, deben ser igual a la energía suministrada por la radiación electromagnética para producir la transición. De esta manera al sustituir ΔE por $h\nu$ en la ecuación (1.24) y a su vez usar la ecuación (1.23), la densidad espectral $\rho(\nu)$ de la radiación, debe satisfacer a la temperatura T , la siguiente relación:

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{h\nu/kT} - B_{21}} \quad (1.25)$$

Finalmente, si se comparan las expresiones (1.21) y (1.25), se obtiene de manera explícita la relación existente entre los coeficientes A_{12} , B_{12} y B_{21} de manera que²⁷

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (1.26)$$

²⁵*Idem.*

²⁶*Ibid.*, p. 103

²⁷*Idem.*

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} = \frac{1}{\tau_0} \quad (1.27)$$

De esta expresión se puede observar que, para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T , es necesario considerar la existencia de procesos de “emisión estimulada”, cuya probabilidad está dada en función del coeficiente de Einstein B_{12} . Así mismo en la expresión (1.27) se ha identificado en coeficiente A_{12} con el valor τ_0^{-1} siendo τ_0 el valor intrínseco del tiempo de vida media del ion considerado en su estado excitado.

De esta forma, aunque a partir de un modelo muy simple como el de la Figura 1.1 ha sido posible encontrar la relación que existe entre los coeficientes de Einstein, es importante mencionar que el cálculo final del valor de dichos coeficientes requiere del conocimiento explícito de las funciones de onda asociadas con el sistema atómico considerado. Sin embargo, es interesante observar también que aún sin conocer el valor preciso de estos parámetros es posible entender de manera cualitativa las principales características de un proceso luminiscente.

1.3 Diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

El campo electromagnético que se propaga en el espacio, esta descrito por las ecuaciones de Maxwell, las cuales podemos escribir en términos de los campos eléctricos y magnético \vec{E} y \vec{B} , son las siguientes²⁸

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.28)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho \quad (1.29)$$

²⁸J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, USA, 3a. ed., 1999, p. 238

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{J} \quad (1.30)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.31)$$

donde ρ y \vec{J} son las densidades de carga y corriente respectivamente, cada una de las ecuaciones son consecuencia de una ley de la electrodinámica, la ecuación (1.28) representa la **Ley de Faraday**, la ecuación (1.29) representa la **Ley de Coulomb**, la ecuación (1.30) representa la **Ley de Ampère** y finalmente la ecuación (1.31) representa la **Ausencia de monopolos magnéticos**. Estas ecuaciones se pueden expresar en términos de los potenciales de campo \vec{A} y ϕ de manera que²⁹

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (1.32)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (1.33)$$

Además, es conocido que las ecuaciones (1.32) y (1.33) determinan a los potenciales \vec{A} y ϕ hasta una función arbitraria $x(r, t)$ en el sentido que podemos definir otros potenciales \vec{A}' y ϕ' como³⁰

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla x(r, t) \quad (1.34)$$

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial x(r, t)}{\partial t} \quad (1.35)$$

A las ecuaciones (1.34) y (1.35), se les conoce como **Transformaciones de Norma** de los potenciales \vec{A} y ϕ y permiten escoger la forma más conveniente de dichos potenciales, de acuerdo con el problema que se pretende estudiar.

²⁹*Ibid.*, p. 239

³⁰*Ibid.*, p. 240

En los casos de interés para este trabajo, es posible hacer las siguientes consideraciones:

i) Para la radiación que se propaga en el vacío ($\rho = 0$ y $\vec{j} = 0$), es posible tomar la **Norma de Coulomb** para el potencial \vec{A} , de manera que³¹

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (1.36)$$

ii) Para el caso de propagación de radiación electromagnética en el vacío, es posible considerar al potencial escalar asociado a ésta, como nulo ($\phi = 0$), sin que se pierda generalidad.

Bajo estas condiciones se tiene que el potencial vectorial \vec{A} satisface la ecuación de onda dada por³²

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.37)$$

Y cuya solución es de la forma

$$\vec{A} = A_0 \hat{\epsilon} \left[e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (1.38)$$

donde $\hat{\epsilon}$ es el vector unitario el cual determina la dirección de polarización del campo electromagnético y \vec{k} es el vector de onda.

Los campos \vec{E} y \vec{B} asociados a la radiación electromagnética están dados en términos del potencial vectorial \vec{A} de la siguiente manera:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 2kA_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (1.39)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = 2A_0 (\hat{\epsilon} \cdot \vec{k}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (1.40)$$

³¹*Ibid.*, p. 241

³²*Ibid.*, p. 242

Por otra parte tenemos que, el término \hat{H}_1 de la ecuación (1.16) da origen a diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y el sistema sobre el cual incide. Cada una de ellas contribuye de manera distinta, a la probabilidad de transición del sistema entre sus niveles de energía.

Partiendo de la expresión para \hat{H}_1 dada en la ecuación (1.16) y sustituyendo \vec{A} dado por la ecuación (1.38) se tiene que

$$\hat{H}_1 = \frac{eA_0}{2mc} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}) \left[e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (1.41)$$

Por otra parte, cuando la longitud de onda λ (en el ultravioleta) de la radiación electromagnética, que incide sobre el sistema iónico, es mucho mayor que las dimensiones lineales del espacio en donde se mueven las partículas cargadas, con las cuales interacciona. En vista de esta situación, es posible desarrollar en serie los exponenciales de la ecuación (1.41) obteniéndose

$$e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (1.42)$$

Recordando que la probabilidad de transición del sistema del estado $i \rightarrow f$ está dada en términos de los elementos de matriz dados por $M_{if} = \langle i | \hat{H}_1 | f \rangle$, tenemos

$$M_{if} = \frac{ie\hbar}{2mc} \langle i | A_0 \left[1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right] \cdot \nabla | f \rangle \quad (1.43)$$

donde puede observarse que los términos del desarrollo, dan origen a diferentes tipos de interacción entre el sistema iónico y la radiación electromagnética. En este contexto, se habla de transiciones $i \rightarrow f$ del tipo dipolar eléctrico, dipolar magnético, cuadrupolar eléctrico y/o magnético, etc.³³

³³L. I. Schiff, op. cit., pp. 404-406

Si consideramos únicamente el primer término del desarrollo de la ecuación (1.43), tenemos que

$$\langle i|\hat{p}|f\rangle = im\Omega_k\langle i|\hat{r}|f\rangle \quad (1.44)$$

en donde

$$\Omega_k = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar} \quad (1.45)$$

En esta aproximación \hat{H}_1 , ecuación (1.41), puede ser escrito de manera equivalente, en términos del peso que tiene este término al evaluar el elemento de matriz M_{if} , de la siguiente manera:

$$\hat{H}_1^{E1} = \frac{ieA_0}{c} [(e^{-i\omega t} \hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_k \hat{r}) + (e^{i\omega t} \hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_k \hat{r})] \quad (1.46)$$

donde el primer término está asociado (como se vio anteriormente) con la absorción, y el segundo con las emisiones estimuladas de la radiación electromagnética durante la transición óptica considerada. Es interesante notar que en este caso, el elemento de matriz M_{if} asociado con la probabilidad de que el sistema atómico sufra una transición $i \rightarrow f$, contendrá términos de la forma

$$\langle i|\hat{r}|f\rangle \quad (1.47)$$

De donde la probabilidad W_{if} de que un sistema atómico sufra una transición producida por una perturbación del tipo \hat{H}_1^{E1} resulta nula, a menos que ocurra entre estados cuyas funciones de onda ψ_i y ψ_f sean de paridad distinta. Esta condición que establece que las transiciones dipolares eléctricas (asociadas con \hat{H}_1^{E1}) se lleven a cabo entre estados de paridad distinta, se les conoce como “**regla de selección de Laporte**”, la cual resulta válida aún en el caso de sistemas muy complicados, debido a que en ellos el término \hat{H}_1^{E1} entre la

materia y la radiación electromagnética que incide sobre ella, resulta ser la más importante; y entonces, a las transiciones ópticas producidas por este término, se les conoce como, transiciones dipolares eléctricas o transiciones E_1 . La probabilidad con que se produce una transición E_1 en un centro óptico activo, estará dada en términos de los coeficientes de Einstein, por la siguiente ecuación

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle i|\hat{r}|f\rangle|^2 \quad (1.48)$$

$$B_{if} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{fi} \quad (1.49)$$

Por otro lado, se ha mencionado que existen otros tipos de interacción entre la radiación electromagnética y materia, sobre la cual incide. Para estudiar la forma en la que contribuyen a la probabilidad de transición del sistema atómico, es necesario tomar en cuenta los términos siguientes del desarrollo de la ecuación (1.42). Por ejemplo, al considerar el segundo término de dicho desarrollo, su contribución al hamiltoniano de interacción \hat{H}_1 , se puede reescribir de la siguiente manera³⁴

$$(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{p} = \frac{1}{2} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{p} - (\vec{k} \cdot \hat{p})\hat{r} + (\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{p} + (\vec{k} \cdot \hat{p})\hat{r}\} \quad (1.50)$$

El primer término de la ecuación (1.50) se puede reescribir como

$$\frac{1}{2} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{p} - (\vec{k} \cdot \hat{p})\hat{r}\} = -\frac{1}{2} \{\vec{k} \times (\hat{r} \times \hat{p})\} = -\frac{\omega}{2c} (\vec{k} \times \vec{L}) \quad (1.51)$$

Expresión que corresponde a la interacción del tipo dipolar magnético, y está descrita por el hamiltoniano de interacción³⁵

³⁴ B. Di Bartolo, *Optical Interactions in Solids*, World Scientific, USA, 2a. ed., 2010, p. 352

³⁵ *Idem.*

$$\hat{H}_1^{\mu 1} = -\frac{ieA_0}{mc^2} \{e^{-i\omega t} \hat{\varepsilon} \cdot [\vec{k} \times (\hat{L} + 2\hat{S})] - e^{i\omega t} \hat{\varepsilon} \cdot [\vec{k} \times (\hat{L} + 2\hat{S})]\} \quad (1.52)$$

donde \hat{L} y \hat{S} son el momento angular total y spin total, los cuales están dados por

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i \quad (1.53)$$

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i \quad (1.54)$$

Además, es posible identificar en este caso, a las transiciones que producen cada término de la ecuación (1.52), como producto de absorción y emisión de radiación electromagnética, respectivamente.

Por otra parte, si se considera el segundo término del lado derecho de la ecuación (1.51) se tiene que³⁶

$$\frac{1}{2} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{p} - (\vec{k} \cdot \hat{p})\hat{r}\} = \frac{m}{2} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\dot{\hat{r}} - (\vec{k} \cdot \dot{\hat{r}})\hat{r}\} = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \{(\vec{k} \cdot \hat{p})\hat{r}\} \quad (1.55)$$

La cual se puede reescribir de una manera más conveniente si se recuerda que en general para una función $F(r, t)$ se tiene que

$$\frac{d\hat{F}(\hat{r}, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \quad (1.56)$$

De tal manera que, para el elemento de matriz $\langle f|x|i\rangle$ se tiene que

$$\langle f|\dot{x}|i\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f|[\hat{H}, x]|i\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f|\hat{H}x - x\hat{H}|i\rangle$$

³⁶*Ibid.*, p. 353

$$\langle f|\dot{x}|i\rangle = \frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)\langle f|x|i\rangle = i\Omega_k\langle f|x|i\rangle \quad (1.57)$$

Este resultado permite hacer la siguiente identificación, nuevamente en términos de la contribución del segundo miembro de la ecuación (1.51). Al elemento de matriz $|M_{if}|$ asociado con la probabilidad de transición que se estudia.

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{r}\} \rightarrow \frac{im\Omega_k}{2} \{(\vec{k} \cdot \hat{r})\hat{r}\} \quad (1.58)$$

De tal manera que es posible escribir al término $\hat{H}_1^{E_1}$ asociado con esta contribución a la perturbación \hat{H}_1 , de la forma

$$\hat{H}_1^{E_1} = -\frac{iA_0}{2c} \{e^{-i\omega t} (\vec{k} \cdot \hat{r})(\hat{r} \cdot \hat{\zeta}) - e^{i\omega t} (\vec{k} \cdot \hat{r})(\hat{r} \cdot \hat{\zeta})\} \quad (1.59)$$

Con el cual están asociadas las transiciones eléctricas del tipo cuadrupolar o transiciones E_2 . De manera similar, es posible calcular, al menos en principio, las contribuciones a la probabilidad de transición del sistema asociadas con cualquier otro término multipolar de \hat{H}_1 .

Por otro lado, las transiciones del tipo E_1 están sujetas, además de la regla de la Porte, a otras reglas de selección, las cuales determinan los casos donde es probable que una transición óptica de este tipo pueda ser observada en un sistema atómico. Así, en el caso de que el spin del sistema resulte ser un buen número cuántico (como de hecho ocurre en las transiciones de tipo E_1 , ante las cuales el spin permanece constante) se ha establecido otra regla de selección para las transiciones ópticas del tipo E_1 , la cual se basa en el hecho de que las funciones de onda para el spin del sistema resultan ser mutuamente ortogonales.

$$\Delta S = 0 \quad (1.60)$$

A esta regla de selección, se le conoce como “**regla de selección de spin**”, y junto con la regla de selección de la Porte, determinan los casos en que es posible esperar que una transición del tipo E_1 , pueda ocurrir en un sistema iónico dado.

1.4 Reglas de selección para las transiciones.

Como veíamos en la sección anterior, existen distintas reglas de selección, algunas reglas de carácter riguroso y general y otras solamente de aplicación, en cierto esquema de aproximación.

Dentro de las reglas de carácter general se encuentran aquellas originadas por el operador paridad P , definido por:

$$P f(r, p, L, S) = f(-r, -p, L, S) \quad (1.61)$$

Debido a que P conmuta con M y R y anticonmutan con D , se tiene lo siguiente:

$$PD + DP = 0 \quad (1.62)$$

$$PM - MP = 0 \quad (1.63)$$

$$PR - RP = 0 \quad (1.64)$$

Si denotamos por $\lambda = \pm 1$, a los eigenvalores del operador de paridad se tiene:

$$(\lambda_i + \lambda_f) \langle i | D | f \rangle = 0 \quad (1.65)$$

Que expresa lo siguiente: “El elemento de matriz dipolar eléctrico entre dos estados es cero, si los estados tienen la misma paridad”. Para el momento dipolar magnético (y el cuadrupolar eléctrico) se tiene:

$$(\lambda_i - \lambda_f) \langle i | M | f \rangle = 0 \quad (1.66)$$

Que expresa lo siguiente: “Los elementos de matriz para el momento dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico, son cero para estados de distinta paridad”.

Las reglas de paridad son originadas de un principio muy general que es el siguiente: si dos sistemas 1 y 2 interactúan dando como producto un tercer sistema 3 y si el operador Paridad conmuta con el hamiltoniano total, entonces la paridad es una constante de movimiento y se cumple que:

$$P_1 \cdot P_2 = P_3 \quad (1.67)$$

En la clasificación de Landau los fotones tienen asociado un momento angular $j = 1, 2, 3, \dots$ y una paridad par o impar según el esquema:

Momento Angular	Paridad	Fotón asociado a:
1	-1	Dipolar eléctrico
1	+1	Dipolar magnético
2	+1	Cuadrupolar eléctrico

Según este esquema la paridad de los estados asociados a una transición deben cumplir:

$$P_f = -P_i \quad \text{Dipolar eléctrico}$$

$$P_f = P_i \quad \text{Dipolar magnético}$$

$$P_f = P_i \quad \text{Cuadrupolar eléctrico}$$

Otra regla de carácter general está dada por el momento angular total J . La conservación del momento angular total aplicada a los sistemas 1, 2 y 3 (conservación en el sentido mecánico cuántico), nos dice que si dos momentos angulares J_i y j se acoplan, el momento angular final resulta con los siguientes valores posibles:

$$J_f = J_i + j, \quad J_i + j - 1, \quad \dots, \quad J_i - j \quad (1.68)$$

Que se suele expresar como:

$$|\Delta J| \leq j \quad (1.69)$$

De la clasificación de Landau resulta:

$ \Delta J \leq 1$	Dipolar eléctrico
$ \Delta J \leq 1$	Dipolar magnético
$ \Delta J \leq 2$	Cuadrupolar eléctrico

Existen otras reglas de selección cuya aplicación es válida únicamente dentro de la aproximación de Russell-Saunders³⁷. Debido a que los operadores D, M y R son de tipo F (operadores que actúan sobre un sólo electrón), en la aproximación de campo central tiene elementos de matriz distintos de cero, únicamente entre estados que difieren a lo sumo de un conjunto de números cuánticos $\{n, l, m_l, m_s\}$. En estas condiciones los elementos de matriz distintos de cero están asociados a transiciones de un solo electrón. De la teoría de un solo electrón y la condición de paridad, las transiciones entre dos estados son permitidos si se cumplen que:³⁸

$ \Delta l = 1$	Dipolar eléctrico
$ \Delta l = 0$	Dipolar magnético
	Cuadrupolar eléctrico

³⁷ L. I. Schiff, *op. cit.*, pp. 434-435

³⁸ D. J. Griffiths, *op. cit.*, p.362

Para el spin total, tomando en cuenta que el operador spin S conmuta con los momentos dipolares D , M , R , se tiene:

$$(S_f - S_i)\langle i|O|f\rangle = 0 \quad (1.70)$$

Que nos dice: “transiciones entre estados con distinta multiplicidad, o valor de spin, son prohibidas”. De manera similar, debido a que el momento angular l conmuta con el momento dipolar magnético M , las transiciones permitidas de este operador ocurren siempre que se cumpla $|\Delta L| = 0$.

En resumen para átomos ligeros que cumplen las condiciones de la aproximación de Russell-Saunders las transiciones permitidas están dadas por las siguientes condiciones:

Dipolares eléctricas:

$$\Delta P \neq 0 \quad |\Delta J| \leq 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta L| \leq 1 \quad (1.71)$$

Dipolares magnéticas:

$$\Delta P = 0 \quad |\Delta J| \leq 1 \quad \Delta l = 0 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta L| = 0 \quad (1.72)$$

Cuadrapolares eléctricas:

$$\Delta P = 0 \quad |\Delta J| \leq 2 \quad \Delta l = 0 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta L| \leq 2 \quad (1.73)$$

1.5 Propiedades generales de los espectros de absorción y emisión en los sistemas sólidos.

Hasta ahora, hemos considerado la interacción de radiación electromagnética con un “ion libre”, en consecuencia, no se ha tomado en cuenta ningún tipo de interacción entre el ión absorbedor y el medio que lo contiene. Sin embargo, nos interesa estudiar las propiedades luminiscentes de algunos iones cuando estos se encuentran incorporados en la red de un sistema sólido, ya sea cristalino o amorfo.

Para iones libres (sistemas gaseosos), los espectros de absorción y emisión son líneas estrechas, asociadas con las transiciones que ocurren entre estados con energía bien definida; y en este caso, el modelo de un sistema de estados discretos (sistema de dos o tres niveles según sea el caso) funcionan a la perfección. En cambio, para el caso de iones

incorporados en una red sólida, sus espectros de absorción y emisión consisten en “bandas” cuyo ancho es el resultado de la interacción del ion y los elementos de la red que lo contienen. Además, que en la mayoría de los casos de interés se observa un corrimiento de la posición de la banda de emisión del sistema, respecto a la posición de la banda de absorción del mismo, así, las bandas de absorción se encuentran en regiones de mayor energía (longitud de onda menor) con respecto a las bandas de emisión. Este fenómeno es conocido en la literatura como **Corrimiento Stokes**.³⁹

La Figura 1.2, muestra un “diagrama configuracional” que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas sólidos. Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel,⁴⁰ para describir cualitativamente las principales características de este tipo de proceso. El eje vertical de la figura corresponde al valor de la energía total del sistema, mientras que la abscisa representa su “coordenada configuracional”, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado.

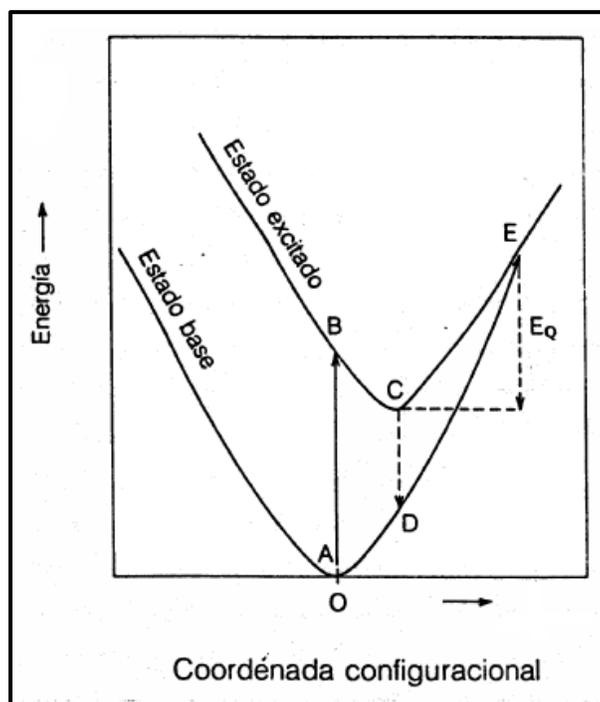


Figura 1.2 Diagrama Configuracional que representa los procesos de absorción y emisión que se observan en sólidos.

³⁹ B. Di Bartolo, *op. cit.*, p. 517

⁴⁰ C. Clifford y J. H. Schulman, *Luminescence in Solid*, vol. 5, Academic Press, Solid State Physics

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa, la coordenada configuracional Q , especifica la posición de un gran número de vecinos al centro óptico considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional Q , representa las posiciones de los vecinos más cercanos al ion considerado. De esta forma, los procesos de absorción y emisión que se observan en un sólido cristalino pueden ser visualizados a partir del modelo de la Figura 1.2 de la siguiente manera:⁴¹

1. La absorción de la radiación electromagnética, lleva al ion del estado base representado por el punto A , a un estado excitado representado por el punto B . La transición $A \rightarrow B$, ha sido representada por medio de una línea vertical, y este hecho es consistente con la hipótesis de Franck-Condon, que supone que las transiciones electrónicas de un sistema atómico, son llevadas a cabo en tiempos muy cortos, para los que es posible considerar a la coordenada configuracional Q del ion, como constante.
2. Una vez que el centro óptico se encuentra en el estado B , la distribución de iones del sistema se “ajusta” para que el centro ópticamente activo, alcance un nuevo punto de equilibrio (metaestable) en el punto C . El proceso que lleva al sistema del punto B al punto C , involucra el intercambio de energía entre el ion y los átomos que lo rodean, ya que durante el mismo se cede una energía ($E_B - E_C$) en forma de fotones a la red. Así, el sistema cambia su estado de energía al ir del estado B al estado C , mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro óptico con los elementos de la red.
3. Encontrándose el sistema en el estado metaestable representado por el punto C , sufre una transición a un estado D (hipótesis de Franck-Condon), generando así, la emisión de radiación electromagnética, cuya energía es la diferencia de ($E_C - E_B$). La energía absorbida por el sistema es $E_{abs} = E_A - E_B$ y la energía emitida es $E_{emi} = E_C - E_D$ con $E_{abs} > E_{emi}$. La diferencia de energías $E_{abs} - E_{emi}$ corresponde al corrimiento de Stokes, el cual se observa experimentalmente en este tipo de sistemas.

⁴¹ B. Di Bartolo, *op. cit.*, p. 517-519

4. Finalmente, el sistema regresa del estado D al estado de mínima energía (estado A), a través de un proceso no radiativo, el cual es resultado de la interacción del ion impureza, con los iones de la red que lo contiene, permitiendo así, que el sistema regrese a su configuración original.

De esta manera, un modelo tan sencillo como el descrito en la Figura 1.2 permite estudiar las principales características de los procesos luminiscentes, que se observan en los sólidos, en los cuales es necesario que se tomen en cuenta los efectos que producen este tipo de fenómenos, la interacción del ion con los elementos de la red que lo contiene.

1.5.1 Propiedades generales del espectro de absorción en sistemas sólidos.

Cuando hacemos incidir radiación electromagnética sobre un medio que contiene centros ópticamente activos, es de esperar una disminución de la energía de radiación incidente, a medida que, esta viaja a través del medio como se muestra en la Figura 1.3. Este fenómeno puede ser analizado en términos de un sistema de dos niveles, obteniéndose resultados de gran importancia, asociados con la absorción de radiación electromagnética por un sistema atómico.

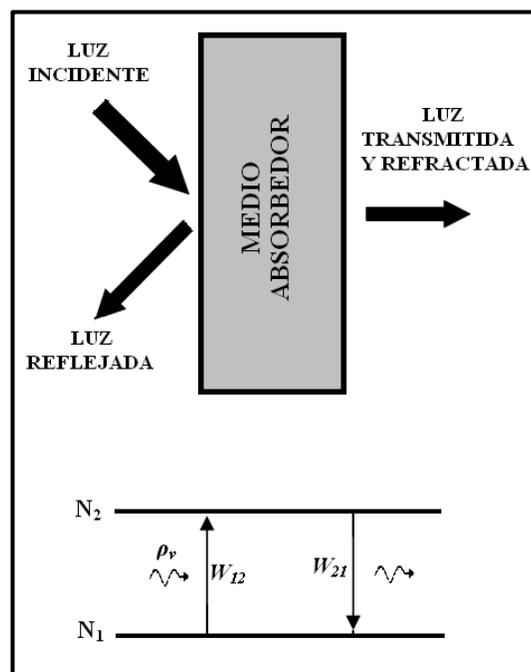


Figura 1.3 Sistema de dos niveles que se emplea para describir la absorción de radiación electromagnética por un sólido.

Para esto supondremos que el medio sobre el cual incide la radiación, contiene N centros ópticamente activos, de los cuales N_1 se encuentran en el estado base, y el resto se encuentra en el estado excitado $N_2 = N - N_1$. Bajo estas circunstancias, se tiene que, la variación de la energía de la radiación incidente, puede ser debida a los siguientes tres factores:

1. La absorción de radiación por los centros que se encuentran en el estado base.
2. La emisión estimulada de los centros ópticamente activos que se encuentran en el estado excitado.
3. La emisión espontánea de los centros ópticos que se encuentran en el estado excitado.

De esta forma, la densidad de energía $\rho(\nu)$ del haz que incide sobre la muestra, debe satisfacer la siguiente ecuación⁴²

$$-\frac{\partial \rho_\nu}{\partial t} = N_1 \omega_{12} h\nu g(\nu) - N_2 \omega_{21} h\nu g(\nu) + N_2 A_{21} h\nu g(\nu) \quad (1.74)$$

$$-\frac{\partial \rho_\nu}{\partial t} = h\nu (N_1 B_{12} - N_2 B_{21}) \rho_\nu g(\nu) + \frac{N_2 h\nu g(\nu)}{\tau_0} \quad (1.75)$$

donde $\rho(\nu)$ es la densidad de energía por unidad de frecuencia y por unidad de área de la radiación electromagnética incidente, $g(\nu)$ es la función de distribución espectral de la radiación incidente, ω_{21} es la probabilidad (por unidad de tiempo) de emisión estimulada, es decir $\omega_{21} = B_{21} \rho_\nu$, ω_{12} es la probabilidad (por unidad de tiempo) de absorción, A_{21} es la probabilidad de emisión espontánea de un fotón de energía $E = h\nu$, el tiempo de vida media del estado excitado 2 es $\tau_0 = A_{21}^{-1}$.

El primer término del miembro derecho de la ecuación (1.74), representa la absorción de radiación por parte de los centros ópticamente activos, que estando en el estado base pasan al estado excitado. El segundo término corresponde a la emisión de radiación estimulada por parte de estos centros que se encuentran en el estado excitado y que realizan una transición al estado base. El último término, representa a la emisión espontánea de

⁴²*Ibid.*, p. 520

radiación electromagnética, debido a que esta última no se realiza en una dirección preferencial, y su contribución a la energía que pasa a través de la muestra dada, puede ser despreciada,⁴³ por lo tanto la ecuación (1.75) se puede escribir como:

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = h\nu(B_{12}N_1 - B_{21}N_2)\rho_\nu g(\nu) \quad (1.76)$$

Si consideramos que en un intervalo de tiempo dt , la radiación (que se mueve con velocidad v) recorre una distancia dx dentro de la muestra, tenemos que $dx = vdt$, y podemos escribir la ecuación (1.76) de la siguiente manera⁴⁴:

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} (B_{12}N_1 - B_{21}N_2)\rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.77)$$

La ecuación (1.77) se puede escribir como⁴⁵

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \left\{ N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) - N_2 \right\} B_{21} \rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.78)$$

Si las poblaciones N_1 y N_2 de los niveles base y excitado están relacionados por las probabilidades de transición entre dichos estados. En ausencia de radiación electromagnética, se satisfacen las siguientes igualdades

$$\frac{dn_1}{dt} = n_2 p_{21} - n_1 p_{12} \quad (1.79)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 p_{12} - n_2 p_{21} \quad (1.80)$$

$$N = n_1(t) + n_2(t) \quad (1.81)$$

⁴³*Ibid.*, p. 521

⁴⁴*Idem.*

⁴⁵*Ibid.*, p. 522

Siendo N el número total de iones en el sistema. Si en esta situación el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, entonces

$$\frac{dn_1^e(t)}{dt} = \frac{dn_2^e(t)}{dt} = 0 \quad (1.82)$$

donde hemos denotado n_1^e y n_2^e como las poblaciones de los estados base y excitado, en los estados de equilibrio termodinámico. En el equilibrio, las poblaciones n_1^e y n_2^e satisfacen la siguiente relación

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{p_{21}}{p_{12}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\beta \Delta E} \quad (1.83)$$

de donde tenemos que

$$n_1^e = \frac{N}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = \frac{N p_{21}}{p_{12} + p_{21}} = N p_{21} \tau \quad (1.84)$$

$$n_2^e = N - n_1^e = \frac{N e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = N p_{12} \tau \quad (1.85)$$

En estos últimos resultados, se describe como es la distribución de los centros absorbedores en los niveles de energía del sistema, cuando se encuentra aislado de su interacción con la radiación electromagnética. Al considerar que la radiación electromagnética pasa a través de la muestra, los resultados anteriores tienen que ser modificados, y en este sentido, denotamos por ω_{12} y ω_{21} las probabilidades asociadas con la absorción y la emisión estimulada de radiación, entonces, las poblaciones n_1 y n_2 de los centros ópticos del sistema se modifican de la siguiente manera

$$n_1 = \frac{(p_{21} + \omega_{21})N}{(p_{12} + \omega_{12}) + (p_{21} + \omega_{12})} \quad (1.86)$$

$$n_2 = \frac{(p_{12} + \omega_{12})N}{(p_{12} + \omega_{12}) + (p_{21} + \omega_{21})} \quad (1.87)$$

Y de manera que

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} = \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\}}{1 + \left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \omega_{12} \tau \right]} \quad (1.88)$$

donde n_1^e y n_2^e están dados por las ecuaciones (1.84) y (1.85). Sustituyendo ω_{12} por $B_{12}\rho_v$ en la ecuación (1.88) se tiene que

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} = \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\}}{1 + \left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) B_{12}\rho_v \tau \right]} \quad (1.89)$$

Este resultado puede ser analizado en dos casos límites importantes:⁴⁶

1. En el caso en que la intensidad del haz incidente es lo suficientemente baja para que $B_{12}\rho_v \tau \ll 1$.
2. En el caso en que la intensidad del haz incidente es lo suficientemente grande para que $B_{12}\rho_v \tau \gg 1$.

En el primer caso, la ecuación (1.89) se reduce a

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} \cong n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \quad (1.90)$$

De tal forma que podemos escribir la siguiente ecuación⁴⁷

$$-\frac{1}{\rho_v} \frac{d\rho_v}{dx} = \frac{h\nu}{v} \left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n \right\} B_{12} \quad (1.91)$$

⁴⁶Idem.

⁴⁷Idem.

La cual puede ser integrada de manera directa, obteniéndose que⁴⁸

$$\rho_\nu(x) = \rho_\nu(0)e^{-\kappa_\nu x} \quad (1.92)$$

Donde

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{v} \left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\} B_{12} g(\nu) \quad (1.93)$$

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{v} \left(\frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \right) \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\} g(\nu)}{\tau_0} \quad (1.94)$$

Si usamos las relaciones $\nu = \tau^{-1}$, $c = \lambda\tau^{-1}$ y $\nu = c\lambda^{-1}$, tenemos que

$$\kappa_\nu = \left(\frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \right) \left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\} g(\nu) \quad (1.95)$$

El término κ_ν es conocido como el **coeficiente de absorción** del sistema, de tal forma que al ser integrado el ancho de la curva de absorción, implica que

$$\int \kappa_\nu d\nu = \left(\frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \right) \left(\frac{g_2}{g_1} \right) n_1^e \left\{ 1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \frac{n_2^e}{n_1^e} \right\} \quad (1.96)$$

Y en el caso en que $n_2 \ll n_1$ se reduce a la forma

$$\int \kappa_\nu d\nu = \left(\frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \right) \left(\frac{g_2}{g_1} \right) n_1^e \quad (1.97)$$

⁴⁸Idem.

La expresión (1.97) se conoce como **“formula fundamental de la espectroscopía de absorción”**⁴⁹ y como se ha visto, corresponde al límite en que el haz incidente es de baja intensidad.

En otro caso de interés, en el límite en el cual la intensidad del haz que atraviesa la muestra es lo suficientemente intenso como para que $B_{12}\rho_v\tau \gg 1$, la ecuación (1.89) se transforma en

$$n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2}\right)n_2 = \frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2}\right)n_2^e}{\left(1 - \frac{g_1}{g_2}\right)B_{12}\rho_v\tau} \quad (1.98)$$

De tal manera que podemos escribir

$$-d\rho_v = \frac{h\nu}{v} \left\{ \frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2}\right)n_2^e}{\left(1 - \frac{g_1}{g_2}\right)\tau} \right\} g(\nu)dx \quad (1.99)$$

Con lo cual se predice una disminución lineal (monótona) en la intensidad del haz que pasa a través de la muestra, correspondiendo esta situación a la saturación del espectro de absorción.⁵⁰

Una cantidad muy usada en espectroscopía, es la sección transversal de absorción $\sigma(\nu)$, que se define como⁵¹

$$\sigma(\nu) = \frac{\kappa_\nu}{n_1} \quad (1.100)$$

donde κ_ν es el coeficiente de absorción y n_1 es la densidad de centros ópticos en el estado base.

⁴⁹*Idem.*

⁵⁰*Idem.*

⁵¹*Ibid.*, p. 523

1.5.2 Propiedades generales del espectro de emisión en sistemas sólidos.

Hasta aquí, se han resumido las principales ideas relacionadas con la absorción de radiación electromagnética por parte de un material que contiene centros ópticamente activos. De una manera más o menos similar, se puede abordar la emisión de estos centros, y en este sentido, recordemos que al inicio de esta sección, se mencionó que el fenómeno de absorción-emisión de radiación electromagnética en sólido contaminados con pequeñas trazas de impurezas metálicas, podía ser analizada de manera cualitativa en términos del diagrama configuracional Figura 1.2. La absorción de radiación asociada a la transición del estado base a un estado excitado de las impurezas en el sistema, se presenta por la línea $A \rightarrow B$. Así mismo, se mencionó que la transición del estado $B \rightarrow C$, era una transición no radiativa, en la cual el sistema se relajaba de un estado altamente vibracional a un estado de mínima energía vibracional; y la emisión observada en el sistema debido a la excitación previa, es debida a la transición radiativa del estado electrónico C , al estado base D . Este proceso puede ser visualizado de manera análoga en términos de un sistema de tres niveles,⁵² el cual reproduce las características del diagrama configuracional. Considerando además una situación de equilibrio bajo excitación continua. En la Figura 1.4 se muestra el sistema de tres niveles de energía equivalente.

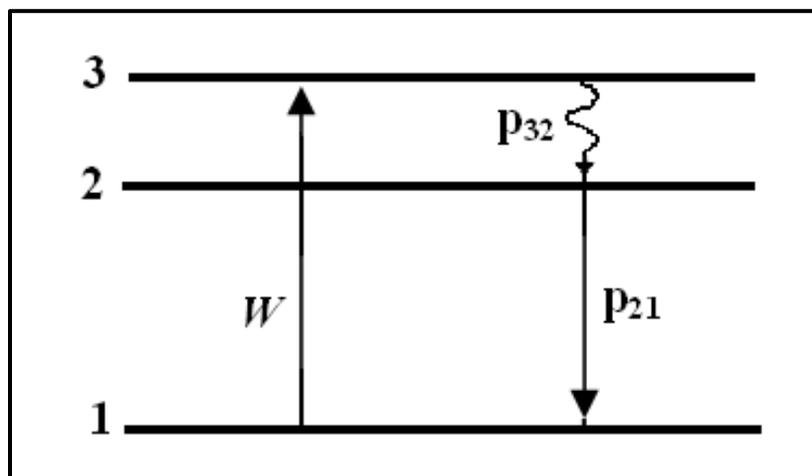


Figura 1.4 Sistema de tres niveles que se emplea para describir la emisión de radiación electromagnética por un sólido.

⁵²Ibid., p. 549

En este contexto, podemos decir que la luz incidente excita a los iones que se encuentran en el estado base 1, produciendo una transición al estado excitado 3, de donde decaen de forma no radiativa al estado metaestable 2. Finalmente los iones decaen de este nivel fluorescente al estado base, por medio de un proceso puramente radiativo. Se ha denotado por ω a la probabilidad por unidad de tiempo, de que un ión sufra una transición del estado base al estado excitado 3. p_{32} y p_{21} son la probabilidades de transición por unidad de tiempo del estado 2 al 3 y 2 al 1, respectivamente. Se supone además que la probabilidad de transición del estado 3 al 1 es despreciable en comparación con p_{32} . Si denotamos con N_0 al número total de iones en el sistema, y como al N_i ($i = 1,2,3$) al número de iones en el i -ésimo estado, la dinámica de las poblaciones de cada nivel del sistema, está regida por las siguientes ecuaciones⁵³

$$\frac{dN_3}{dt} = \omega(N_1 - N_3) - p_{32}N_3 \quad (1.101)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = p_{32}N_3 - p_{21}N_2 \quad (1.102)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\left(\frac{dN_3}{dt} + \frac{dN_2}{dt}\right) \quad (1.103)$$

donde N_1 , N_2 y N_3 están sujetos a la siguiente restricción

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0 \quad (1.104)$$

En un estado de equilibrio, bajo condiciones de excitación continua, las ecuaciones anteriores se reducen a:

$$\omega(N_1 - N_3) - p_{32}N_3 = 0 \quad (1.105)$$

$$p_{32}N_3 - p_{21}N_2 = 0 \quad (1.106)$$

⁵³*Idem.*

La ecuación (1.105) la podemos escribir como:

$$(\omega + p_{32})N_3 = \omega N_1 \quad (1.107)$$

Si consideramos que la probabilidad $p_{32} \gg \omega$, lo cual significa que los iones estando en el nivel 3, decaen mucho más rápido al nivel 2 que aquellos que se encuentran en el nivel 1 pasen al nivel 3. En consecuencia, N_3 es despreciable respecto a las poblaciones de los niveles 2 y 1. De las ecuaciones (1.107) y (1.106) tenemos que⁵⁴

$$p_{32}N_3 \approx \omega N_1 \quad (1.108)$$

$$\omega N_1 - p_{21}N_2 = 0 \quad (1.109)$$

Si usamos que $N_3 \approx 0$ y la relación (1.104), la ecuación (1.109) se puede escribir como:

$$\omega(N_0 - N_2) = p_{21}N_2 \quad (1.110)$$

O de la siguiente forma

$$N_2 = \frac{\omega N_0}{\omega + p_{21}} \quad (1.111)$$

En la ecuación (1.111), N_0 y p_{21} son constantes, mientras que ω es una probabilidad proporcional a la radiación que incide sobre la muestra.

La vida media del nivel 2 es inversamente proporcional al término p_{21} y es llamada “**vida media fluorescente**”, y está dada por⁵⁵

$$\tau_F = \frac{1}{p_{21}} \quad (1.112)$$

⁵⁴*Ibid.*, p.550

⁵⁵*Idem.*

Podemos notar que la probabilidad p_{21} involucra todo proceso de decaimiento que se origina en el nivel 2 y termina en el nivel 1. Estos procesos son: el decaimiento puramente radiativo, el asistido vibracionalmente, o decaimiento vibracional y el decaimiento no radiativo.

Entonces sustituyendo la ecuación (1.112) en la ecuación (1.111) tenemos que

$$N_2 = \frac{\omega N_0 \tau_F}{\tau_F \omega + 1} \quad (1.113)$$

También podemos escribir lo siguiente

$$N_2 - N_1 = N_2 - (N_0 - N_2) = 2N_2 - N_0 \quad (1.114)$$

Combinando las ecuaciones (1.113) y (1.114) tenemos que

$$N_2 - N_1 = 2 \left(\frac{\omega N_0}{\omega + p_{21}} \right) - N_0 = N_0 \frac{\omega - p_{21}}{\omega + p_{21}} \quad (1.115)$$

Si $\omega > p_{21}$, entonces $N_2 > N_1$, lo cual nos indica una inversión de población. Esta es una condición para tener emisión láser. De acuerdo a las mediciones experimentales⁵⁶, se tiene que $\omega \ll p_{21}$, en consecuencia, de la expresión dada en (1.113) se tiene que la población del nivel 2 es aproximadamente

$$N_2 \approx \omega N_0 \tau_F \quad (1.116)$$

Aún más si expresamos a la probabilidad ω , de que un ion en el nivel 1 sufra una transición al nivel 3 en términos de la intensidad de la radiación incidente sobre el sistema I_a y de la sección transversal de absorción los iones σ , esto es $\omega = \sigma I_a$, entonces la

⁵⁶Idem.

población del nivel 2 que fue excitada con radiación cuya frecuencia está en el intervalo ν_a y $\nu_a + d\nu_a$ está dado por⁵⁷

$$dN_2 = N_0 \tau_F(T) I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) d\nu_a \quad (1.117)$$

De aquí se observa que el número total de iones que sufrieron una transición del estado base al estado excitado 2, debido a la absorción de radiación electromagnética incidente es

$$N_2 = \int dN_2 = N_0 \tau_F(T) \int I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) d\nu_a \quad (1.118)$$

Por otra parte, se tiene que la intensidad de emisión de fluorescencia es proporcional a la población del nivel fluorescente 2, y a la probabilidad de transición radiativa al estado base $\omega_{21}(\nu_f, T)$.⁵⁸ En consecuencia se tiene que

$$I_f(\nu_f, T) d\nu_f = N^e(T) \omega_{21}(\nu_f, T) d\nu_f \quad (1.119)$$

Donde $I_f(\nu_f, T)$ es el número de fotones emitidos por segundo, y cuya frecuencia está en el intervalo ν_f y $\nu_f + d\nu_f$. La energía emitida es entonces⁵⁹

$$I_f h\nu_f = N^e \omega_{21} h\nu_f \quad (1.120)$$

⁵⁷*Ibid.*, p. 551

⁵⁸*Idem.*

⁵⁹*Idem.*

CAPITULO 2

IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES

2.1 Configuración Electrónica.

2.2 Propiedades ópticas de iones libres.

2.3 Propiedades ópticas de iones lantánidos trivalentes en sólidos.

El estudio espectroscópico de los iones lantánidos trivalentes, cuya configuración electrónica es $4f^N$, es importante debido fundamentalmente a las siguientes razones: muestran una espectroscopia muy característica debido al hecho de que la capa $4f$ está bien blindada por las dos últimas capas más externas; sus transiciones se llevan a cabo en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético; los espectros ópticos de absorción y de emisión, de un ion lantánido cuando es incorporado en distintas matrices sólidas y amorfas se componen de un gran número de bandas, dichas bandas corresponden a las transiciones intraconfiguracionales características de estos iones; la posición de las bandas son poco sensibles a la red; y las vidas medias son relativamente largas.

En este contexto, se ha desarrollado el presente trabajo, cuyo interés fundamental es el estudio y caracterización de los iones lantánidos trivalentes, en este caso el estudio se centra en los iones Pr^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+} cuando son incorporados en un sólido amorfo.

A continuación se presentan los aspectos más generales de los iones lantánidos trivalentes.

2.1 Configuración Electrónica.

Históricamente a los lantánidos se les había llamado "tierras raras" debido a que se creía que estos elementos estaban distribuidos en la naturaleza en pocas cantidades. Su química es única y se han tenido muchas dificultades para hacer la separación. Este comportamiento está relacionado con su configuración electrónica. Las tierras raras están caracterizadas por el llenado progresivo de la capa $4f$ de su configuración electrónica. La serie de los lantánidos consta de catorce elementos, comienza con el Cerio ($Z=58$) y termina con el Lutecio ($Z=71$), los elementos lantánidos tienen propiedades muy similares entre sí.

Los lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), más la consecutiva adición de electrones en la capa $4f$. Los átomos de los lantánidos, se ionizan removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización se remueve el último electrón de la misma capa, $6s^2$ y para la forma trivalente se ioniza uno de los electrones de la capa $4f$ en forma consecutiva para cada lantánido, respectivamente. En la Tabla 2.1, se muestra la configuración electrónica para los lantánidos en sus distintas etapas de ionización⁶⁰.

Tabla 2.1 Configuración electrónica de los átomos e iones lantánidos, entre paréntesis se encuentra la nomenclatura del término que designa el estado base.

Número Atómico	Símbolo	Lantánido	Átomo	Ion TR ⁺	Ion TR ²⁺	Ion TR ³⁺
			I	II	III	IV
58	Ce	Cerio	$4f^2 5d 6s^2 ({}^1G_4)$	$4f^2 5d 6s ({}^2G_{7/2})$	$4f^2 ({}^3H_4)$	$4f ({}^2F_{5/2})$
59	Pr	Praseodimio	$4f^3 6s^2 ({}^4I_{9/2})$	$4f^3 6s ({}^5I_4)$	$4f^3 ({}^4I_{9/2})$	$4f^2 ({}^3H_4)$
60	Nd	Neodimio	$4f^4 6s^2 ({}^5I_4)$	$4f^4 6s ({}^6I_{7/2})$	$4f^4 ({}^5I_4)$	$4f^3 ({}^4I_{9/2})$
61	Pm	Promecio	$4f^5 6s^2 ({}^6H_{6/2})$	$4f^5 6s ({}^7H_2)$	$4f^5 ({}^6H_{5/2})$	$4f^4 ({}^5I_4)$
62	Sm	Samario	$4f^6 6s^2 ({}^7F_0)$	$4f^6 6s ({}^8F_{1/2})$	$4f^6 ({}^7F_0)$	$4f^5 ({}^6H_{5/2})$
63	Eu	Europio	$4f^7 6s^2 ({}^8S_{7/2})$	$4f^7 6s ({}^9S_4)$	$4f^7 ({}^8S_{7/2})$	$4f^6 ({}^7F_0)$
64	Gd	Gadolinio	$4f^7 5d 6s^2 ({}^9D_2)$	$4f^7 5d 6s ({}^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d ({}^9D_2)$	$4f^7 ({}^8S_{7/2})$
65	Tb	Terbio	$4f^9 6s^2 ({}^6H_{15/2})$	$4f^9 6s ({}^7H_8)$	$4f^9 ({}^6H_{15/2})$	$4f^8 ({}^7F_6)$
66	Dy	Dispro시오	$4f^{10} 6s^2 ({}^5I_8)$	$4f^{10} 6s ({}^6I_{17/2})$	$4f^{10} ({}^5I_8)$	$4f^9 ({}^6H_{15/2})$
67	Ho	Holmio	$4f^{11} 6s^2 ({}^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s ({}^5I_8)$	$4f^{11} ({}^4I_{15/2})$	$4f^{10} ({}^5I_8)$
68	Er	Erbio	$4f^{12} 6s^2 ({}^3H_6)$	$4f^{12} 6s ({}^4H_{13/2})$	$4f^{12} ({}^3H_6)$	$4f^{11} ({}^4I_{15/2})$
69	Tm	Tulio	$4f^{13} 6s^2 ({}^2F_{7/2})$	$4f^{13} 6s ({}^3F_4)$	$4f^{13} ({}^2F_{7/2})$	$4f^{12} ({}^3H_6)$
70	Yb	Iterbio	$4f^{14} 6s^2 ({}^1S_0)$	$4f^{14} 6s ({}^2S_{1/2})$	$4f^{14} ({}^1S_0)$	$4f^{13} ({}^2F_{7/2})$
71	Lu	Lutecio	$4f^{14} 5d 6s^2 ({}^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 ({}^1S_0)$	$4f^{14} 6s ({}^2S_{1/2})$	$4f^{14} ({}^1S_0)$

⁶⁰B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, USA, 1a. ed., 1965, pp. 1-3

En la Tabla 2.1 vemos que en los átomos neutros hay dos o tres electrones fuera de la subcapa f^N de la configuración normal, por lo que se esperaría un primer espectro muy complejo. Sin embargo, los espectros de las tierras raras ionizadas normalmente involucran configuraciones relativamente simples, especialmente cuando el átomo ha sido ionizado lo suficiente para dejar una configuración estable, con no más de un electrón no equivalente fuera de la subcapa f^N , como es el caso de las tierras raras doble y triplemente ionizadas.

2.2 Propiedades ópticas de iones libres.

Los iones de tierras raras pueden presentar diferentes niveles de ionización, correspondiéndose con el vaciado progresivo de las capas $6s^2$ o $5d6s^2$ y $4f^N$. El estado de oxidación más estable es +3. Para los iones de tierras raras trivalentes, la configuración fundamental $4f^N$ aparece relativamente aislada respecto de las excitadas⁶¹.

Los iones de los lantánidos trivalentes manifiestan bandas angostas y poco intensas correspondientes a transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$, situadas fundamentalmente en la región visible del espectro electromagnético y bandas anchas e intensas situadas en la región ultravioleta, correspondientes a transiciones interconfiguracionales $4f$, $5d$ y a transiciones de transferencia de carga de un electrón originalmente localizado en el ion ligando y que transita a la configuración $4f$ del ion central.

Los electrones $4f$ en un ión de tierra rara, están fuertemente apantallados por las capas $5s$ y $5p$. El apantallamiento que sufren los electrones $4f$, por las capas $5s$, $5d$ y $6s$, es una de las características más relevantes de los iones de tierras raras, confiriéndoles un carácter cuasi-atómico, de forma que los niveles de energía para el ion libre no se ven fuertemente alterados al considerar el ión inmerso en un sólido⁶².

A partir de aquí solo consideraremos el caso en el que el ion aparece con valencia trivalente ya que es la forma más común de incorporación en un compuesto químico ya sea cristalino o amorfo y por lo tanto se tendrá en cuenta solo transiciones entre electrones $4f$. La contribución de las restantes capas no afecta a la posición relativa de los niveles de energía dada su simetría esférica.

⁶¹G. H. Dike, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley- Sons, USA, 1a. ed., 1968, pp. 53-54

⁶²S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1a. ed., 1978, pp. 14-15

El Hamiltoniano que determina los niveles de energía del ion libre consta de varios términos y esta dado por la siguiente relación:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.1)$$

donde el término H_0 describe la energía cinética de los electrones $4f$ y su interacción con el núcleo, H_{ee} describe la interacción electrón-electrón (interacción Coulombiana) y H_{SO} describe el acoplamiento spin-órbita. Pueden presentarse distintos casos dependiendo de la magnitud relativa de estos términos.

Si H_{ee} es mucho mayor que H_{SO} los niveles de energía vienen descritos por estados con los números cuánticos L y S bien definidos, son los llamados “términos LS ”. Tratando ahora la contribución spin-órbita como perturbación los niveles de energía pierden parte de su degeneración, pudiendo ser descritos a partir de los números cuánticos SLJ (términos Russel-Saunders). La separación de los multipletes caracterizados por J viene dada por la regla de intervalo de Landé. Cada nivel es aún $2J + 1$ veces degenerado, siendo cada uno de ellos caracterizado por el número cuántico M_J .

Para el caso de las tierras raras estas dos interacciones son del mismo orden y deben tratarse simultáneamente como perturbación de los niveles degenerados de la configuración $4f^N$. En el caso llamado de acoplamiento intermedio, ahora los términos LS están energéticamente muy próximos y la aproximación Russel-Saunders deja de ser válida. Los niveles energéticos pueden describirse a partir de estados que son combinación de estados Russel-Saunders:

$$|4f^N(\gamma' S' L') \rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SL) |4f^N(\gamma SL) J \rangle \quad (2.2)$$

donde la etiqueta $(\gamma' S' L')$ del estado de acoplamiento intermedio indica que término Russel-Saunders contribuye en mayor medida a la combinación lineal.

Las interacciones consideradas son las más importantes para describir los niveles de energía de los iones de tierras raras. Una comparación de los niveles energéticos calculados teóricamente con los experimentales revela diferencia de energía del orden de 100 cm^{-1} .

Estas discrepancias pueden reducirse si se tienen en cuenta contribuciones tales como la interacción órbita-órbita, spin-spin. Sin embargo estas correcciones apenas cambian las funciones de onda por lo que pueden seguir usándose las obtenidas en la aproximación llamada acoplamiento intermedio.

2.3 Propiedades ópticas de iones lantánidos trivalentes en sólidos.

El estudio de las propiedades ópticas de los iones lantánidos trivalentes incorporados en materiales cristalinos y amorfos, han sido estudiadas a fondo debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

Ya se ha hecho mención de una de las características principales de los iones de tierras raras, los electrones $4f$ que intervienen en las transiciones ópticas se encuentran apantallados por las capas $5s^25p^6$. En consecuencia al introducir un ion de tierra rara en una matriz apenas cambiaran sus propiedades ópticas. De hecho, la posición de los niveles energéticos del ion al pasar de una matriz a otra no difieren mucho entre sí de los correspondientes al ion libre. El diagrama de energía para la serie de los lantánidos desarrollado por Dieke⁶³ a partir de los resultados observados en LaCl_3 , sirve como patrón para identificar los distintos iones de tierras raras. En la Figura 2.1 se muestra el esquema de los niveles de energía pertenecientes a la configuración $4f^N$ para la serie de los lantánidos trivalentes.

Al introducir un ion de tierra rara en un cristal los electrones de la capa $4f$ experimentan un campo eléctrico inhomogéneo, llamado campo cristalino, debido a la distribución de carga del cristal. La forma más sencilla de describir esta interacción es añadir al Hamiltoniano dado en la ecuación (2.1) un término de la forma:

$$H_{CC} = \sum_{i=1} eV(r_i) \quad (2.3)$$

donde $V(r)$ representa el potencial local debido al sólido. Esta nueva interacción rompe parcialmente la degeneración desdoblado los niveles del ion libre.

⁶³ G. H. Dike, *op. cit.*, p. 142

Los espectros de absorción y emisión típicos para los iones de tierra rara en una matriz cristalina muestran diversos grupos de líneas estrechas, separados del orden de 10^3 cm^{-1} y con una extensión de cientos de cm^{-1} . La aparición de esta estructura es consecuencia de la interacción de los electrones $4f$ con la matriz.

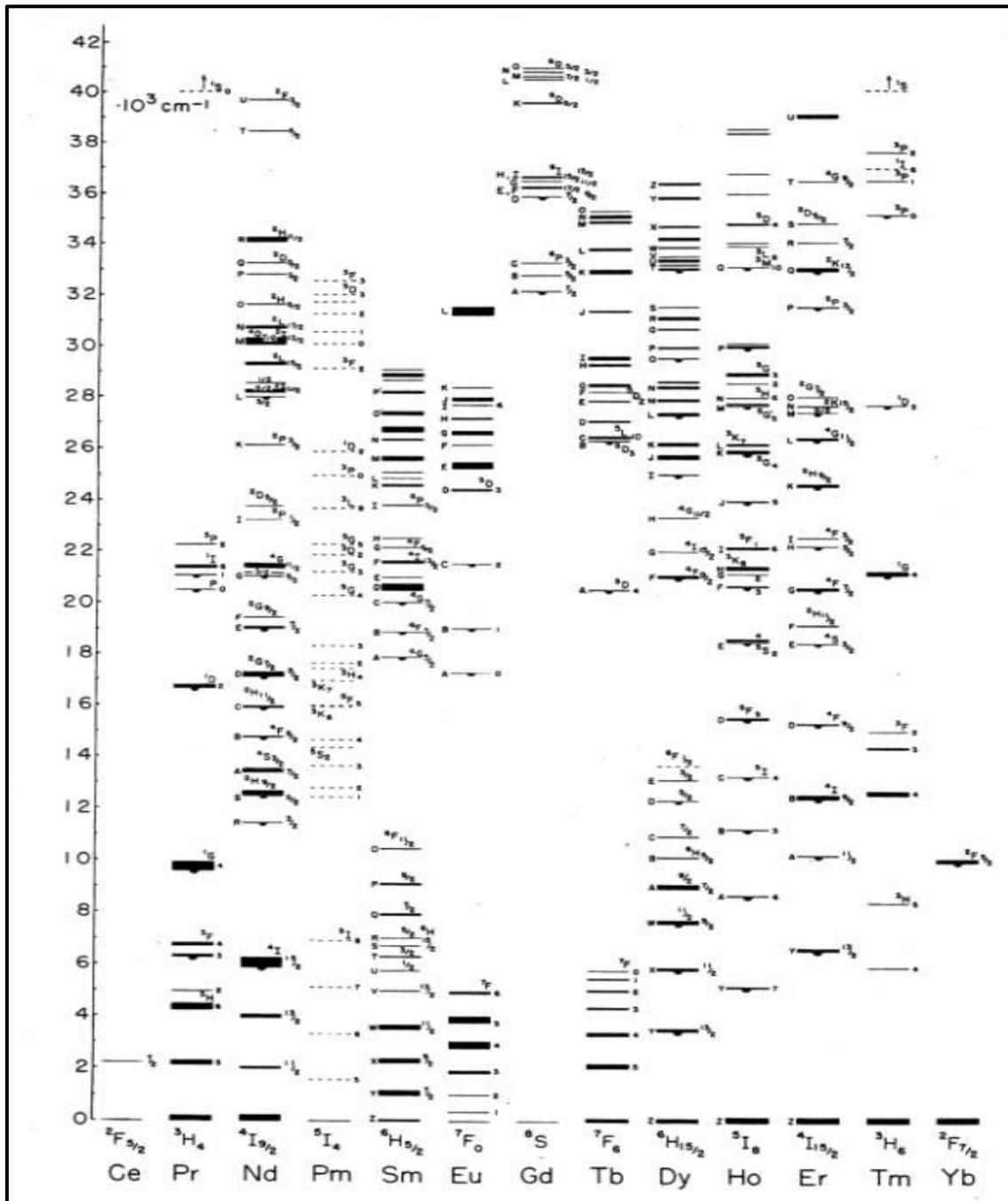


Figura 2.1 Diagrama de niveles de energía para los iones de lantánidos trivalentes.

Las distintas interacciones presentes en un ion de tierra rara inmerso en una matriz son las siguientes:

- La aproximación del campo central produce niveles de energía asociados a configuraciones distintas, del orden de 10^5 cm^{-1} .
- La interacción electrostática entre los electrones, desdobra los niveles determinados en la aproximación de campo central en niveles identificados por los términos ^{2S+1}L con separaciones del orden de 10^4 cm^{-1} .
- La interacción spin-órbita desdobra los niveles ^{2S+1}L en niveles $^{2S+1}L_J$ con separaciones del orden de 10^3 cm^{-1} .
- La degeneración en M_J , es parcial o totalmente destruida por el campo cristalino debido al efecto Stark, con separaciones del orden de 10^2 cm^{-1} .

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes debido a las diferentes contribuciones de Hamiltoniano.

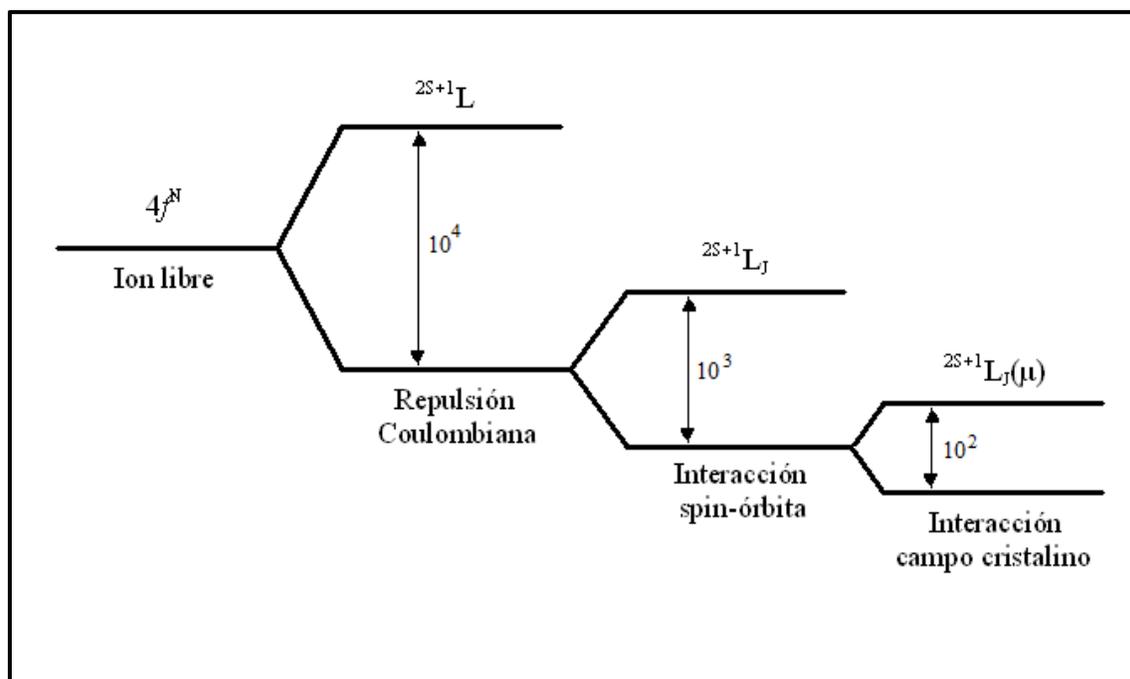


Figura 2.2 Desdoblamiento de los niveles de energía por las diversas interacciones ión-matriz.

CAPITULO 3

PREPARACIÓN DE MATERIALES Y TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

3.1 Método Sol-Gel.

3.1.1 Química del proceso Sol-Gel.

3.1.2 Química en solución de precursores tipo alcóxidos metálicos.

3.2 Preparación de materiales.

3.3 Técnicas espectroscópicas.

3.3.1 Absorción óptica.

3.3.2 Fotoluminiscencia.

3.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

En este capítulo se da una breve descripción de las aplicaciones y las características del método Sol-Gel para la elaboración de materiales sólidos, así como del procedimiento utilizado para la preparación de los monolitos de SiO₂ dopados y sin dopar. También se describen las técnicas espectroscópicas y los equipos que se utilizaron para la caracterización óptica de los monolitos de SiO₂ puros y dopados.

3.1 Método Sol-Gel.

El procedimiento Sol-Gel ha sido uno de los más destacados en la elaboración de diversos materiales. Sus orígenes se remontan a la mitad del siglo XIX; en 1846 Ebelman⁶⁴, sintetizó por primera vez el etilortosilicato y notó que a temperatura ambiente éste se transforma lentamente en un gel vítreo debido a una reacción de hidrólisis causada por la humedad atmosférica, pero los primeros usos de precursores apropiados para la obtención de cerámicas y vidrios tuvieron que esperar hasta apenas hace 40 años⁶⁵.

El proceso Sol-Gel se inscribe dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales a base de óxidos metálicos que permiten obtener diversas clases de materiales tales como: híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, etcétera. Para la obtención de óxidos metálicos, las reacciones que se llevan a cabo por el proceso Sol-Gel tienen lugar en fase fluida líquida, mientras que en las técnicas convencionales a temperatura alta son partículas sólidas, las que participan e incluyen generalmente los pasos de calentamiento y coalescencia de las partículas. Por lo tanto, el material final es más homogéneo si se compara con otros materiales o especies químicas obtenidos por procesos en los cuales la difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria. Otra ventaja adicional para este procedimiento: en él, las temperaturas para obtener materiales más homogéneos son mucho

⁶⁴ J. J. Ebelmen, Ann., **57**, 331, (1846)

⁶⁵ R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., **39** (4), 145-146, (1956)

más bajas, es decir a temperatura ambiente. El empleo de los óxidos metálicos, los cuales son solubles en alcohol y forman alcóxidos metálicos, resultan útiles en el proceso Sol-Gel puesto que en su estructura química, tienen ligantes muy fácilmente reemplazables por moléculas de agua obteniéndose óxidos metálicos amorfos.

Avances recientes en la tecnología de cerámicas han hecho posible moldear la sílice y otros óxidos metálicos a temperatura ambiente mediante la técnica Sol-Gel y se ha demostrado la posibilidad de atrapar compuestos orgánicos en matrices inorgánicas⁶⁶, al introducir el compuesto deseado con los precursores del monolito. Algunos de los nuevos materiales preparados son: cristales Sol-Gel con tintes orgánicos incorporados para aplicaciones en óptica no lineal, en láseres sintonizables, como concentradores solares luminiscentes⁶⁷, nanofilamentos⁶⁸ y vidrios tratados a diferentes temperaturas⁶⁹. Así mismo la técnica Sol-Gel es efectiva en la preparación de nanocompuestos de cristales metálicos.

3.1.1 *Química del Proceso Sol-Gel.*

La química del proceso Sol-Gel, está basada fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y de condensación que se llevan a cabo de manera consecutiva, es una reacción química donde los precursores, en ocasiones reaccionan en la fase líquida vía reacciones de condensación formando un sólido rígido. Por medio de esta técnica se pueden obtener vidrios a temperatura ambiente, en condiciones de presión normal; permitiendo la incorporación de sustancias orgánicas e inorgánicas durante la formación de la red.

A temperaturas cercanas a la ambiente, los precursores monoméricos, comienzan a convertirse en oligómeros, dando lugar a un Sol. Cuando el peso molecular de estos oligómeros alcanza un valor crítico se presenta la transición Sol → Gel. Más de las tres cuartas partes del gel así formado están constituidas por el reactivo principal, agua además del alcohol que se emplea como solvente, quedan atrapados en las cavidades formadas por la red amorfa del polímero inorgánico obtenido⁷⁰.

⁶⁶ J. Wen y G. L. Wilkes, Chem. Mater. **8**, 1667-1681, (1996)

⁶⁷ R. Reisfeld, Optical Materials, 16, 1-7, (2001)

⁶⁸ Z. A. C. Schnepf, R. Gonzalez-McQuire, S. Mann, Adv. Mater., **18**, 1869-1872, (2006)

⁶⁹ S. Mischak, B. Pietrzyk, Adv. In Mat. Sc., **2(4)**, 42-48, (2003)

⁷⁰ C. Velásquez Ordoñez, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, Diciembre (2004)

Una de las principales razones de la gran importancia de la tecnología Sol-Gel se debe al hecho de que antes de la transición Sol al Gel, todavía en fase fluida y obviamente a temperatura baja, es posible formar con los oligómeros que crecen: materiales en diversas formas físicas tales como películas, fibras ópticas, polvos ultra finos monodispersos y muy reactivos, bloques o piezas monolíticas de forma definida (ópticamente limpias); cada uno de ellos tiene características tecnológicamente explotables. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce también como gel. Una vez seco este residuo sólido es conocido con el nombre de xerogel; que tiene la peculiaridad de que el disolvente fue evaporado lentamente a temperatura ambiente. Algunas de las diferentes presentaciones de los materiales las podemos ver en la Figura 3.1.

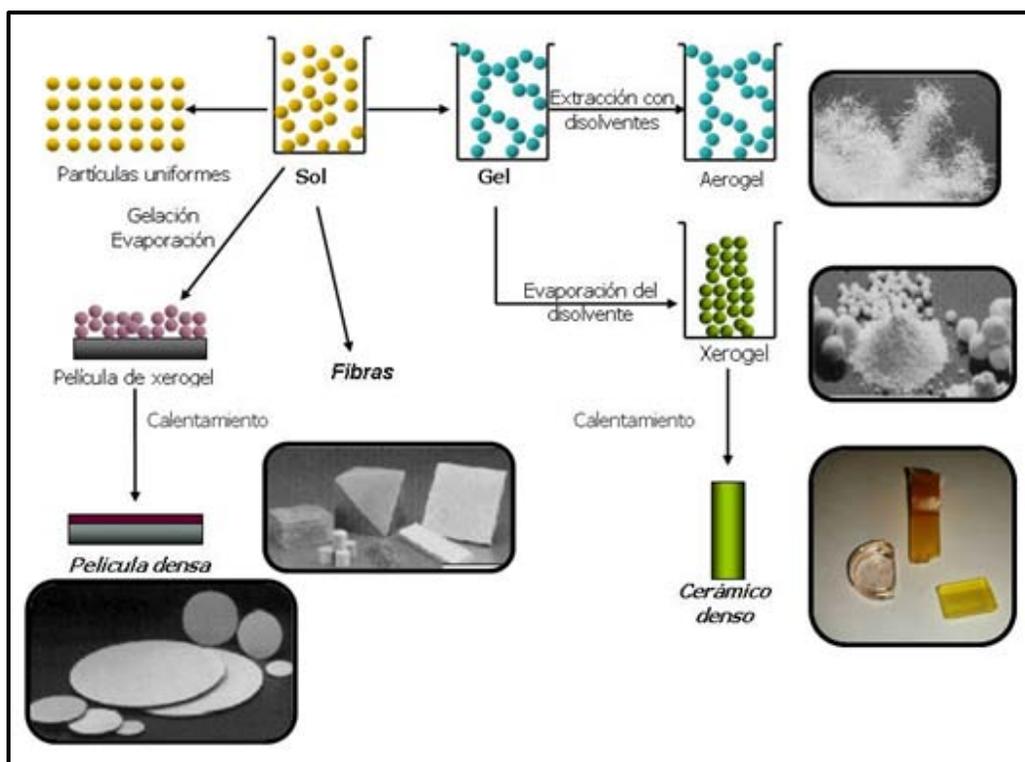


Figura 3.1 Rutas del proceso Sol-Gel para obtener diferentes presentaciones de materiales.

Para la obtención de óxidos metálicos utilizando este proceso, se puede partir de dos tipos de precursores: inorgánicos (sales inorgánicas) y metalorgánicos (alcóxidos metálicos), en nuestro caso para la elaboración de monolitos de SiO_2 estamos trabajando con alcóxidos metálicos.

3.1.2 Química en solución de precursores tipo alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos también llamados alcoholatos, son compuestos de tipo $M(OR)_n$ en donde M es un ión metálico u otro tipo de catión, O es un átomo de oxígeno y R es un grupo alquilo, estos son precursores moleculares versátiles y ampliamente usados. Se conocen ejemplos para casi todos los elementos metálicos, incluyendo a los lantánidos⁷¹. El grupo OR (R= grupo orgánico saturado o insaturado) es un donador σ duro y estabiliza el estado de oxidación más elevado del metal, lo que hace a M sumamente susceptible a ataques nucleofílicos.

En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel suele ser llevada a cabo usando metanol, etanol, propanol o ciclo hexano como un solvente mutuo.

Hidrólisis y Condensación de Alcóxidos Metálicos: Los grupos alcoxi (OR) son electronegativos y hacen que el átomo metálico sea susceptible a un ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son entonces extremadamente reactivos con el agua y conducen a la formación de hidróxidos o de óxidos hidratados. La reacción global se puede escribir como:



En ella, dos tipos de reacciones: hidrólisis y condensación, se llevan a cabo de manera sucesiva dando lugar a una red de un gel de óxido. La hidrólisis del alcóxido se efectúa al agregarse el agua o una solución de agua/alcohol, generándose un grupo hidroxilo reactivo M-OH.

Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el ajuste cuidadoso del pH del agua empleada en la hidrólisis, esto se hace mediante el uso de un catalizador, los cuales pueden ser ácidos como HCl, HNO₃, o bases como NH₄OH, NaOH⁷².

⁷¹ Bradley D. C., Mehrotra R. C., Gaur D. P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.

⁷²C. Velásquez Ordoñez, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, Diciembre (2004)

3.2 Preparación de materiales.

La preparación de los monolitos de oxido de silicio (SiO_2) puro y dopado con tierras raras se realizó de la siguiente manera:

- El monolito de SiO_2 puro se prepara mezclando 1 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) con 0.32 ml de agua (H_2O) y 1.5 ml de etanol.
- El monolito de SiO_2 dopado con Erblio se prepara mezclando 1 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) con 0.32 ml de agua (H_2O), 1.5 ml de etanol y 0.0247 g de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$.
- El monolito de SiO_2 dopado con Holmio se prepara mezclando 1.45 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) con 0.4 ml de agua (H_2O), 0.5 ml de etanol y 0.0657 g de HoCl_3 .
- El monolito de SiO_2 dopado con Praseodimio se prepara mezclando 1.45 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) con 0.4 ml de agua (H_2O), 0.5 ml de etanol y 0.0976 g de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pr} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.1 Cantidades de los compuestos para la elaboración de cada muestra.

Muestra	TEOS (ml)	H₂O (ml)	Etanol (ml)	Lantánido (gr)
Monolito Puro	1	0.32	1.5	---
Monolito con Erblio	1	0.32	1.5	0.0247 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$
Monolito con Holmio	1.45	0.4	0.5	0.0657 HoCl_3
Monolito con Praseodimio	1.45	0.4	0.5	0.976 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pr} \cdot \text{H}_2\text{O}$

A cada solución se le agregó 2 gotas de HCl 0.1 M como catalizador, las soluciones se mantienen en agitación durante 10 minutos, se transfieren a celdas de polimetilmetacrilato (PMMA), y finalmente se tapan herméticamente, se hace un orificio a la tapa del recipiente para permitir la entrada lentamente de aire para una gelificación lenta, todo esto a temperatura ambiente hasta obtener un monolito. El tiempo de gelificación de los monolitos fue de 5 meses aproximadamente.

Todos los alcóxidos metálicos y los reactivos empleados fueron adquiridos de la empresa Aldrich y los disolventes se adquirieron en la empresa Fulka.

Esta parte del trabajo fue realizada en colaboración con el Dr. Celso Velásquez Ordoñez de la Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de los Valles, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología del Departamento de Ciencias Naturales y Exactas Ameca Jalisco México.

Después de obtener los monolitos, se realizó un estudio sistemático de las características ópticas de cada una de las muestras, todas a temperatura ambiente y sin ningún tratamiento térmico.

3.3 Técnicas Espectroscópicas.

Para el presente trabajo las técnicas de caracterización espectroscópica utilizadas fueron: absorción óptica, fotoluminiscencia y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

La identificación de los niveles energéticos de un ión en una matriz, así como el carácter radiativo y no radiativo de las transiciones entre éstos se realiza mediante las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia.

La identificación de los elementos que componen la muestra, así como la concentración y la distribución de los elementos en las muestras se realizaron mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

A continuación se describe cada una de las técnicas y el equipo utilizado.

3.3.1 Absorción Óptica.

Mediante esta técnica se obtiene información de la variación de la intensidad de la luz que absorbe el material en función de la energía de la luz incidente a través de un parámetro denominado densidad óptica (O.D.), este parámetro se puede obtener a partir de la ley de Beer-Lambert, la cual establece que cuando un haz de luz monocromática incide en forma perpendicular a un medio absorbedor, la razón de la radiación absorbida por el medio de espesor Δx , es proporcional a la intensidad de la radiación incidente, este proceso lo podemos observar en la Figura 3.2 donde I_0 es la intensidad de la luz incidente e I la intensidad de la luz transmitida y Δx es es espesor del medio.

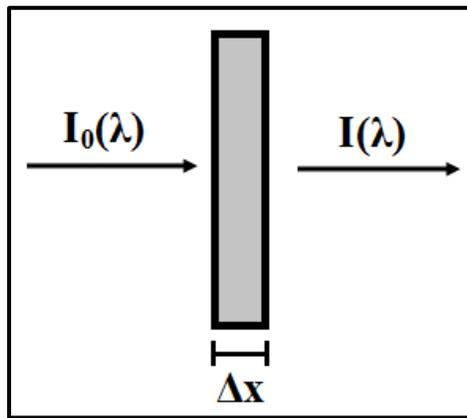


Figura 3.2 Diagrama del proceso óptico definido por la ley de Beer-Lambert.

La ley de Beer-Lambert está definida como:

$$-\frac{dI}{I} = \alpha dx \quad (3.1)$$

Al hacer la integración de la ecuación (3.1) tenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

Despejando y obteniendo el \log_{10} , tenemos:

$$\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha x \log_{10}(e) \quad (3.3)$$

Finalmente llegamos a la relación:

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha x \quad (3.4)$$

en donde la densidad óptica (O.D.) se define como:

$$O.D = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.5)$$

y el coeficiente de absorción, α , resulta,

$$\alpha = \frac{2.303 O.D.}{\Delta x} (cm^{-1}) \quad (3.6)$$

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV/VIS/NIR. Este aparato está equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, ambas permiten obtener un espectro de absorción en sólidos y líquidos, en un intervalo de 175 nm a 3300 nm con una resolución de 0.05 nm. El diagrama del espectrofotómetro se muestra en la Figura 3.3, el equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por medio de un motor de pasos) y de un brazo en el que se encuentra fijo un espejo 100% reflejante M_2 y en el que también se encuentra una pequeña perforación. De tal manera que al moverse en forma sincronizada, el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que incide finalmente sobre la muestra en estudio.

En este equipo Varian Cary 5E UV/VIS/NIR, se selecciona la radiación de incidencia proporcionada por la lámpara de halógeno, el brazo se coloca como se muestra en la figura, el cual por un lado bloquea la radiación que proviene de la lámpara de deuterio (DL) mientras que la que proviene de la lámpara de halógeno (HL), se refleja en el espejo M_2 (colocado en el brazo) en dirección de otro espejo 100% reflejante, M_1 haciendo que la luz pase por el orificio del brazo e incidiendo finalmente sobre alguno de los filtros colocados en FW. Cuando el brazo M_2 se levanta, la radiación de la lámpara de deuterio DL incide

sobre el espejo M_1 , de donde es reflejada para incidir finalmente sobre algunos de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

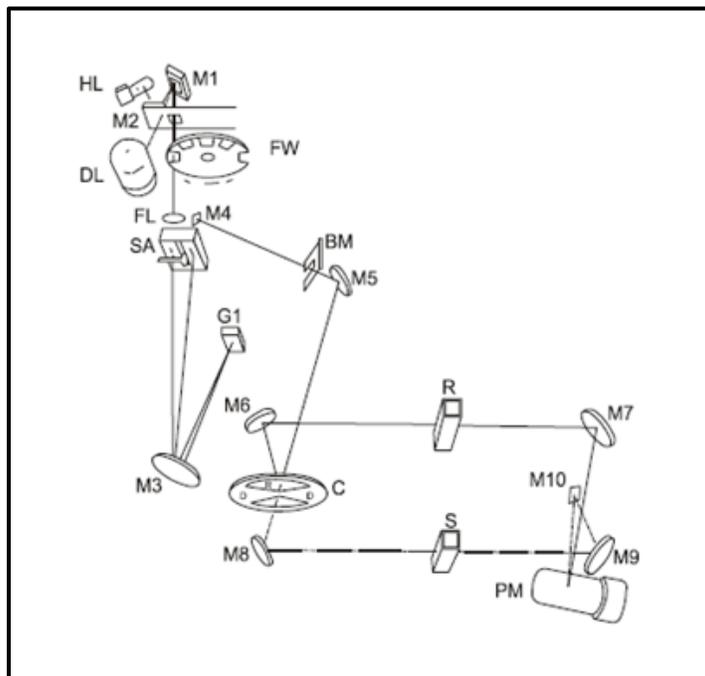


Figura 3.3 Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Cary 5E UV/VIS/NIR.

Después de que la radiación seleccionada (de alguna de las lámparas de HL o de DL, respectivamente) pasa a través de alguno de los filtros de FW, esta se enfoca por medio de la lente FL para que pase a través de la ventana SA. Donde es colimada y después es reflejada por el espejo M_3 para que incida sobre la rejilla de reflexión G_1 . Aquí se produce la dispersión del haz de luz y, con esto, la formación de un espectro.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre M_3 , pasando nuevamente por una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz de luz monocromático pasa a través de SA y se refleja en M_4 y M_5 , respectivamente. El haz incide sobre un disco C en el cual se tiene un orificio S y se ha colocado un espejo 100% reflejante R. Cuando el disco C está en una posición tal que el haz que proviene de M_5 incide sobre su superficie R, se refleja éste hacia el espejo M_6 con lo que se obtiene un haz de referencia. Por otra parte, cuando el haz de M_5 incide sobre el disco C, cuando este se encuentra en una posición tal

que permite su paso a través del orificio S, el haz incide sobre el espejo M_8 para obtener el haz de la muestra. Los haces (de referencia y el de la muestra) pasan a través de celdas de referencia y de la muestra, respectivamente, y son reflejados por los espejos M_7 y M_9 , respectivamente. De esta manera el haz de referencia es reflejado directamente sobre el detector del equipo (un tubo fotomultiplicador) mientras que el haz de muestra se refleja primero sobre el M_{10} y después incide sobre el fotomultiplicador PM.

Cabe señalar que el camino óptico recorrido por los dos haces resulta ser el mismo en el equipo, con lo que se garantiza la detección óptima de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada por medio de una micro computadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D.) definida en la Ecuación (3.5).

3.3.2 Fotoluminiscencia.

Mediante esta técnica se obtiene información de la intensidad de la luz emitida por la muestra en función de la energía de la luz incidente. La luz emitida se relaciona con la luz absorbida de la forma:

$$I_{emi} = \eta g(I_0 - I) \quad (3.7)$$

donde I_0 es la intensidad de luz incidente, I la intensidad de la luz transmitida, η la eficiencia cuántica de bombeo y g un factor geométrico.

Los espectros de fotoluminiscencia dan información sobre los procesos radiativos así como de la presencia de mecanismos de transferencia de energía entre los iones activos.

Para obtener los espectros de fotoluminiscencia de cada muestra, se utilizó un espectrofluorómetro Perkin-Elmer 650-10s, equipado con una lámpara continua de Xenón de 10 W. En la Figura 3.4 se muestra un esquema que permite describir el principio básico de operación del sistema 650-10s. La luz de excitación de este sistema proviene de una lámpara de Xenón continua de 10 W. La luz de esta lámpara es colimada por el espejo M_1 y la refleja hacia la entrada de un monocromador, que se emplea para seleccionar la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra. La luz de excitación seleccionada por el monocromador incide sobre un "divisor de haz" de tal manera que, aunque la mayor parte

de la luz pasa a través de él para incidir sobre la muestra, después de ser reflejada por los espejos M_2 y M_3 , una pequeña fracción se refleja por el divisor de haz para ser empleada como referencia por el sistema de detección. Para asegurar que, independientemente de la respuesta espectral del fotomultiplicador de referencia, la señal (de referencia) esté relacionada con la intensidad de la luz con que se está excitando a la muestra, este haz (el de referencia nuevamente) se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodamina 101) el cual absorbe en la región de 230 nm a 630 nm y que fluoresce alrededor de los 650 nm, con una eficiencia cuántica constante.

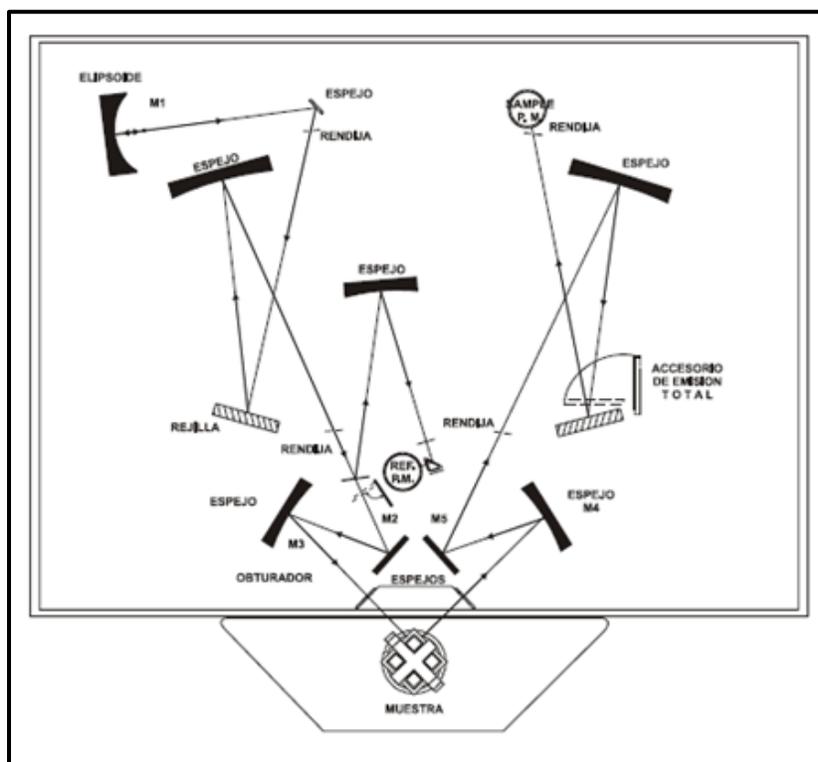


Figura 3.4 Diagrama del sistema óptico del fluorómetro Pelkin-Elmer 650-10s

Como consecuencia de la desexcitación, la muestra emite radiación electromagnética en el rango del UV-VIS-IR, Figura 3.5. Esta es enfocada por los espejos M_4 y M_5 a la entrada de un segundo monocromador que permite determinar la longitud de onda de esta radiación, la cual es detectada por un segundo tubo fotomultiplicador. Dado que en este equipo se puede controlar independientemente la operación de los monocromadores, el de

excitación y el de emisión, se pueden obtener los espectros de emisión y de excitación, respectivamente, de cada una de las muestras que se estudiaron en este trabajo.

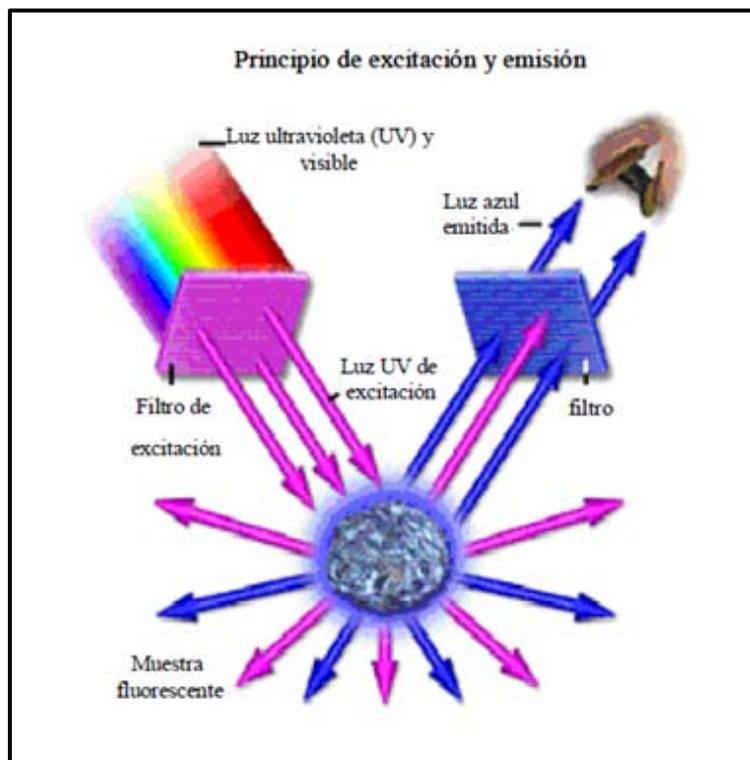


Figura 3.5 Esquema del principio de excitación.

Se tomaron varias mediciones de los espectros de fotoluminiscencia de los monolitos de SiO_2 todos tomados a temperatura ambiente y en distintas longitudes de onda dependiendo del ion dopante de la muestra.

3.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

Para obtener la composición y la distribución de los elementos contenidos en la muestra, se utilizó la técnica de microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Esta técnica analítica es utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra, utiliza principalmente los rayos X procedentes de la muestra sobre la que incide un haz de electrones. Cuando los electrones chocan con la muestra, se generan distintas señales, y es la detección de señales específicas lo que produce una imagen o la

composición elemental de la muestra. Las tres señales utilizadas en este trabajo son los electrones secundarios, electrones retrodispersos y los rayos X. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes.

Una aplicación común es de forma cualitativa para identificar variaciones de la composición en diferentes partes de una muestra, de manera general y en base a los resultados puede de ser sometida aún examen más detallado. A veces, el mapeo puede mostrar una característica inesperada que no se ha encontrado, en otros casos, ofrece acceso a la información que de otro modo sería difícil de determinar. Una característica muy importante es que el mapeo presenta los datos analíticos de una forma fácil de interpretar, los datos cuantitativos del mapeo pueden presentar la información de una manera simple⁷³.

Las imágenes de microscopía de barrido (SEM) y análisis por EDS se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución (HRSEM) modelo Jeol 7600F. Este equipo cuenta con hasta 30 kV de aceleración y con una fuente de emisión de campo, el microscopio de barrido utiliza un generador de barrido de 5120 X 3840 pixeles y un sistema de alto vacío 1×10^{-8} Pa. Teniendo la capacidad de alcanzar una resolución de 1 nm punto a punto, además tiene la posibilidad de variar el voltaje incluso a 100 V con una resolución de 1.5 nm, lo cual puede ser importante para muestras delicadas. También cuenta con análisis de elementos presentes en la muestra (EDS), con el cual puede realizarse su análisis en modo puntual, línea o mapeo⁷⁴. El detector de EDS es INCA-Oxford 20 mm². El análisis EDS se obtuvo a un voltaje de 15 kV.

En la Figura 3.5 se muestra un esquema que permite describir el principio básico del sistema de deflexión de electrones en un microscopio electrónico de barrido. La deflexión se realiza magnéticamente mediante los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica que pasa por las bobinas, como ocurre en muchos equipos de televisión. El campo magnético producido por una bobina es proporcional al voltaje V que se le aplique. Cuando las bobinas de barrido superiores I_1 , I_1 deflectan el haz con un ángulo θ , las bobinas de barrido inferiores I_2 , I_2 deflectan hacia atrás con un ángulo $\theta/2$ y consecuentemente los electrones impactan en la muestra sobre la línea indicada. Vemos de la figura insertada en la parte superior izquierda de la figura 3.3.4 que el voltaje zigzagueante se aplica a los pares

⁷³ A. J. Garrett-Reed, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, Scientific Publishers, 2003, p.117

⁷⁴ <http://cbi.izt.uam.mx/investigacion/infraestructura/microscopia-electronica.php> (Consultado el 5 diciembre 2014)

de bobinas I_1, I_1 e I_2, I_2 . El campo magnético producido por las bobinas ejerce una fuerza que deflecta el haz de electrones de izquierda a derecha sobre la dirección de la línea dibujada al fondo sobre la muestra. Los campos magnéticos variantes en los pares de bobinas f_1, f_1 y f_2, f_2 producen las menores deflexiones del punto 1 á al 1'', como se muestra en el detalle A. Por tanto, el haz de electrones barre repetidamente de izquierda a derecha, atravesando la muestra en un patrón de rastreo que eventualmente cubre toda el área del marco $r \times r$ en la muestra⁷⁵.

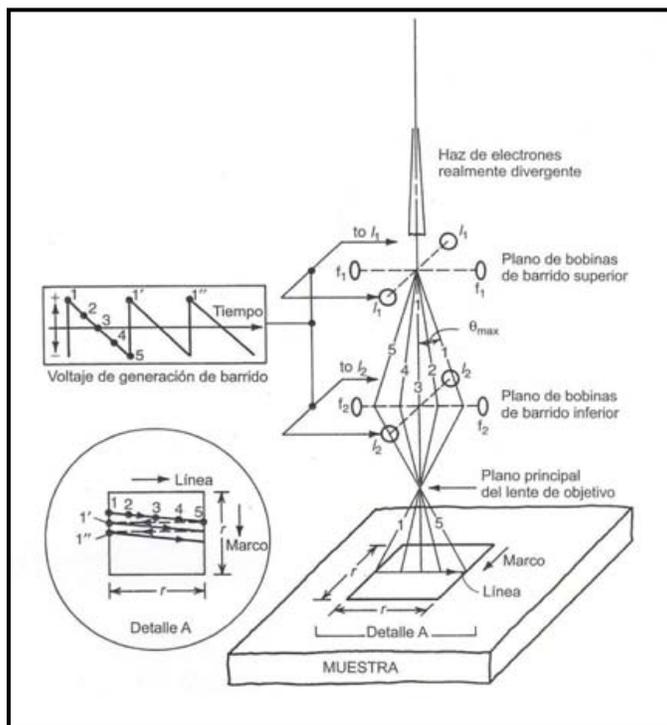


Figura 3.5 Sistema de doble deflexión de un microscopio electrónico de barrido.

Esta parte del trabajo fue realizada en colaboración con la Dra. Alma Mireya Arrieta Castañeda del Laboratorio Central de la Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

⁷⁵C. P. Poole Jr. y F. J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, España, 2007, pp. 58-59

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y

DISCUSION

4.1.- Propiedades espectroscópicas de SiO₂ puro.

4.1.1.- Espectros de Absorción y de Fotoluminiscencia.

4.2.- Propiedades espectroscópicas de SiO₂:Er³⁺.

4.2.1.- Espectros de Absorción.

4.2.2.- Espectros de Fotoluminiscencia.

4.2.3.- Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

4.3.- Propiedades espectroscópicas de SiO₂:Ho³⁺.

4.3.1.- Espectros de Absorción.

4.3.2.- Espectros de Fotoluminiscencia.

4.3.3.- Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

4.4.- Propiedades espectroscópicas de SiO₂:Pr³⁺.

4.4.1.- Espectros de Absorción.

4.4.2.- Espectros de Fotoluminiscencia.

4.4.3.- Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

La luminiscencia de SiO₂ activado con pequeñas trazas de iones lantánidos trivalentes resulta ser una investigación importante por la diversidad de información que se obtiene a partir de su respuesta fotoluminiscente, tanto a nivel de investigación básica como por la posible aplicación tecnológica de estos materiales. Hoy en día, se están desarrollando materiales amorfos y policristalinos elaborados por medio de la técnica Sol-Gel con impurezas de lantánidos trivalentes, para aplicaciones luminiscentes específicas. En general el objetivo que se persigue es la obtención de materiales que al ser excitados con una fuente de energía radiante, emitan luminiscencia con longitudes de onda que sean útiles para aplicaciones específicas, tales como: fósforos blancos para emisión de luz blanca, emisión laser, fibras ópticas; o como elementos en sistemas de almacenamiento óptico de información, dispositivos de guías de onda, sensores ópticos, sistemas micro-electrónicos para transferencia de carga, celdas y paneles solares, aplicaciones en comunicaciones, etcétera.

Este capítulo presenta los resultados del estudio de las propiedades ópticas básicas de los iones de lantánidos trivalentes, Er³⁺, Ho³⁺ y Pr³⁺ en monolitos de SiO₂ elaborados por la técnica Sol-Gel, con el fin de entender mejor los mecanismos de migración y de transferencia de energía que se observan en este tipo materiales.

El trabajo experimental consistió en la caracterización de estos materiales mediante espectroscopia de absorción y de luminiscencia, ambas tomadas en el rango UV-VIS-IR; y estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS. Se presenta el análisis de los espectros de absorción y luminiscencia junto con sus respectivos diagramas de niveles, además de que se realizó la descomposición en gaussianas de los espectros de absorción. Por otro lado, se hizo un análisis estadístico de los elementos presentes en las muestras con los resultados obtenidos del estudio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

Los espectros de absorción y de luminiscencia se obtuvieron para muestras sin tratamiento térmico y a temperatura ambiente. Para los espectros de luminiscencia se mantuvieron constantes las condiciones experimentales como son: la apertura de las ventanas de emisión y de excitación, y la velocidad de barrido del espectro, además de que se procuro mantener constante la posición de la muestra. Cabe mencionar que todas las gráficas tanto de absorción como de emisión se encuentran normalizadas para una mejor descripción cualitativa de los espectros.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización óptica en la región UV-VIS-NIR y los estudios de espectroscopia EDS, para los monolitos de SiO_2 puro y dopados con los iones lantánidos trivalentes Erblio, Holmio y Praseodimio.

4.1 Propiedades espectroscópicas de SiO_2 puro.

El monolito de SiO_2 sin iones ópticamente activos (puro) tiene una estructura amorfa, dicha estructura ofrece propiedades ópticas distintas a los sistemas cristalinos. Como ya se menciono anteriormente, el SiO_2 en sus distintas presentaciones, tiene amplias aplicaciones en el área de la óptica, en su estado puro, por lo que es importante su caracterización en este trabajo.

La Figura 4.1 presenta la fotografía de la muestra de SiO_2 puro, es un monolito que a la vista es transparente, con pocas imperfecciones en la superficie.



Figura 4.1 Fotografía del monolito de SiO_2 Puro.

4.1.1 Espectros de Absorción y de Fotoluminiscencia.

Las longitudes de onda de la luz de excitación usadas para obtener los espectros de emisión para esta muestra fueron 240 nm y 365 nm.

En la Figura 4.2 se presenta el espectro de emisión del monolito de SiO₂ tomado en el rango de 250 nm a 800 nm, excitando con una longitud de onda $\lambda_{exc} = 240$ nm. En la gráfica se muestra una banda de emisión que abarca todo el rango visible, sin embargo vemos que existe un pico con una intensidad máxima de emisión localizada en la longitud de onda 441 nm. En la misma figura, se muestra el espectro de absorción el cual fue tomado en un rango de 230 nm a 800 nm, observamos que se no existen ninguna banda o pico de absorción en el rango tomado, solo se observa una absorción intrínseca del SiO₂, por lo que podemos afirmar que se trata de una material ópticamente transparente y que los elementos que contiene la muestra están bien incorporados.

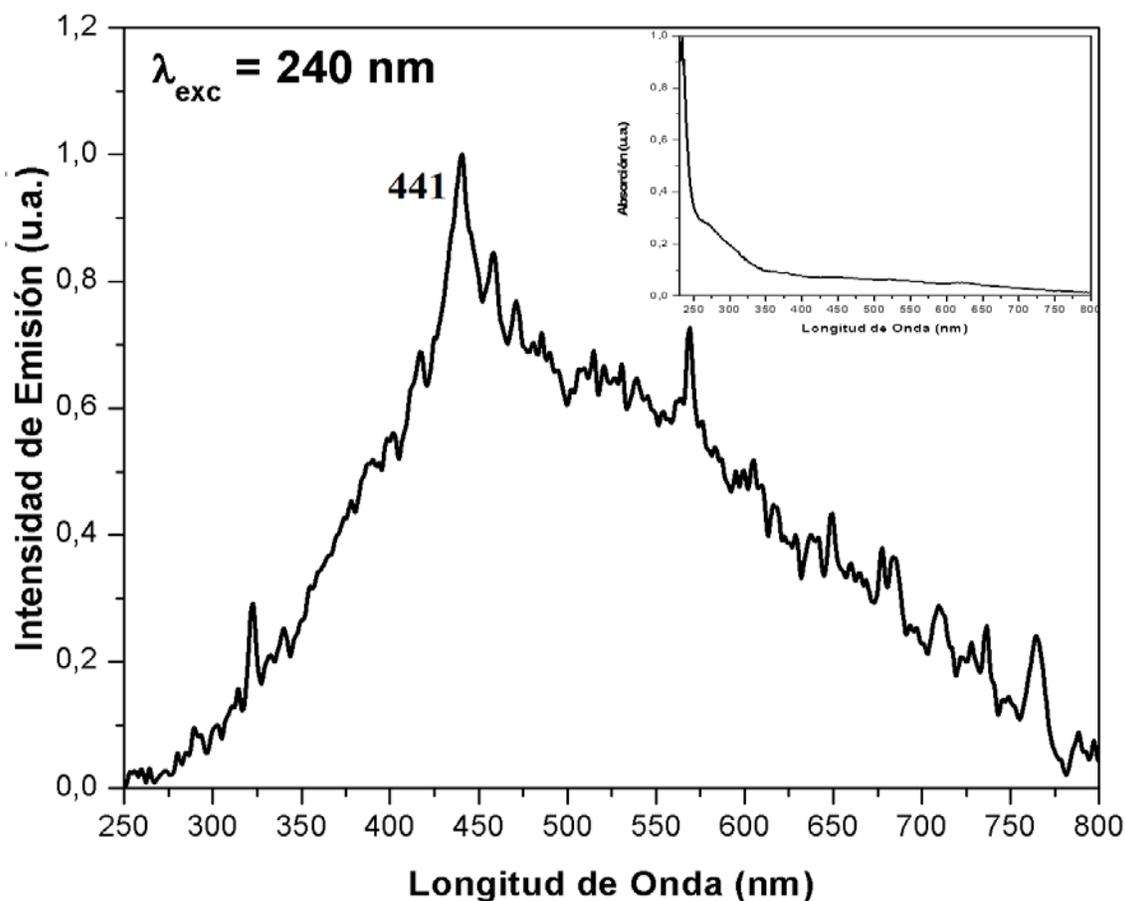


Figura 4.2 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂ Puro excitando en 240 nm, con su respectivo Espectro de Absorción.

En la Figura 4.3 se observa la comparación de los espectros de emisión del monolito de SiO_2 puro junto con el espectro de TEOS en solución, estos fueron tomados en el rango de 370 nm a 800 nm, obtenido con la longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, se obtuvieron con esta longitud de onda, ya que la respuesta óptica en esta longitud fue mejor, además de que se pudieron hacer comparaciones con los resultados publicados en la literatura. En la gráfica se muestra que para el monolito de SiO_2 puro, la emisión consiste de una banda con estructura que va desde los 370 nm a 541 nm en el espectro visible, la intensidad máxima de emisión se encuentra alrededor de los 417 nm aproximadamente, mientras que para el TEOS en solución la emisión consiste de una banda con estructura que va desde los 400 nm hasta los 700 nm con un pico alrededor de los 450 nm.

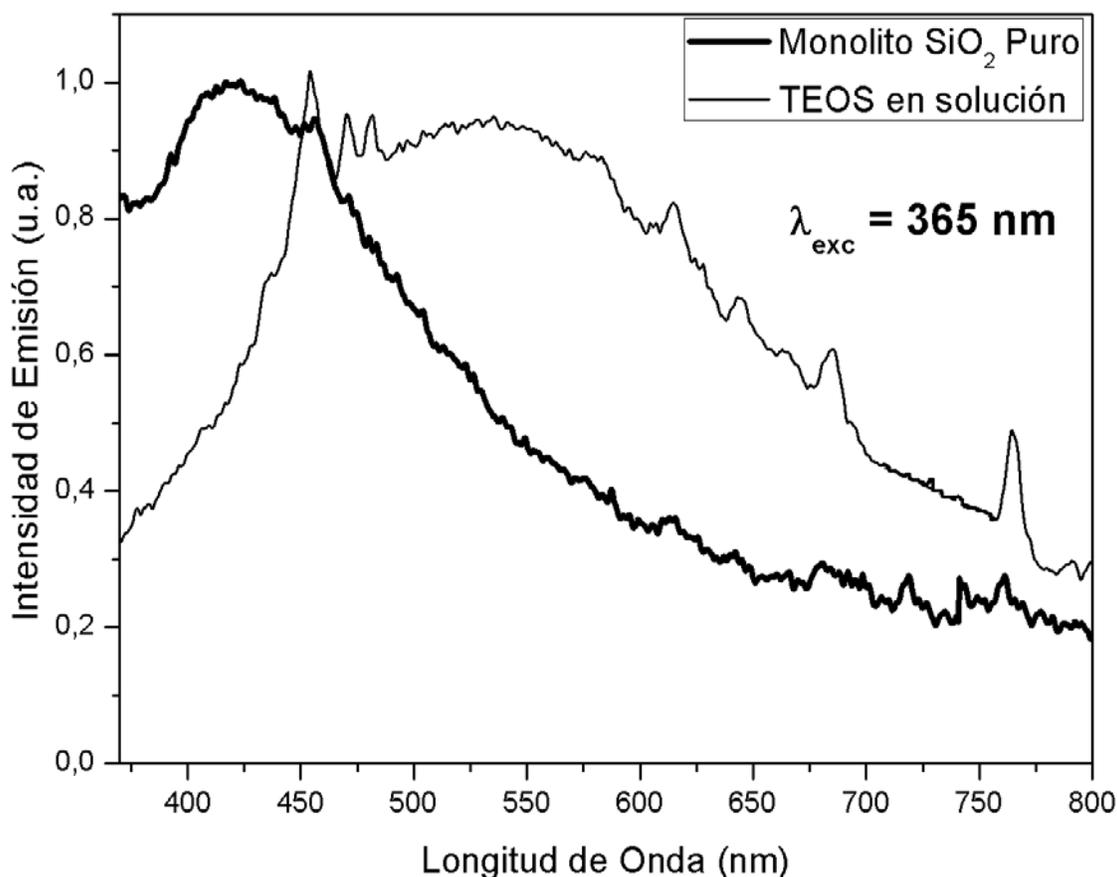


Figura 4.3 Espectro de Emisión del monolito de SiO_2 Puro y de TEOS en solución excitando en 365 nm.

De la grafica observamos que el ancho de la banda disminuye cuando se trata del monolito, esto es debido a que el material se compacta y la interacción entre las moléculas del óxido de silicio hace que la banda de emisión se haga más angosta.

Vemos que en el caso del monolito existe una emisión en la región azul del espectro electromagnético, esto a temperatura ambiente y sin ningún tipo de tratamiento térmico, para la longitud $\lambda_{exc} = 240$ nm el pico se encuentra alrededor de los 441 nm y para la longitud $\lambda_{exc} = 365$ nm el máximo de la banda se encuentra alrededor de los 417 nm, estos picos o bandas están asociadas a la emisión del compuesto principal del monolito, el TEOS, como lo podemos observar en la grafica de emisión que se obtuvo del TEOS en solución.

Algunos autores reportan esta emisión azul en distintas longitudes de onda algunos ejemplos son: en 430 nm⁷⁶, 460 nm⁷⁷ y 494 nm⁷⁸, en algunos casos hacen tratamientos térmicos y de irradiación. Otros autores mencionan que los picos de luminiscencia se modifican dependiendo del compuesto utilizado como precursor⁷⁹.

De lo anterior, se infiere que el SiO₂ tiene una emisión intrínseca en todo el rango visible, pero con mayor intensidad en la región azul del espectro electromagnético; y que este material, en sí mismo, es ópticamente activo.

4.2 Propiedades espectroscópicas de SiO₂:Er³⁺.

El ion erbio es el lantánido trivalente más estudiado a través de sus espectros de absorción y luminiscencia. Los resultados de las caracterizaciones ópticas han sido reportados para un sin fin de materiales tales como: soluciones acuosas^{80,81}, para algunas estructuras cristalinas como YAB⁸², Bi₂TeO₅⁸³, KY(WO₄)₂⁸⁴, polímeros⁸⁵, películas delgadas⁸⁶ y en distintos tipos de vidrios^{87,88,89}.

⁷⁶ J. García M. *et al*, Mat. Chem. and Phy., **41**, (1995), pp. 15-17

⁷⁷ M. Martini and F. Pio, Helv. Phys. Acta, **62**, (1989), p. 720

⁷⁸ A. N. Trukhin, Phys. Status Solidi (b), **98**, (1980), p. 541

⁷⁹ Yinhua Han *et al*, Mater. Lett., **54**, (2002), pp. 389-396

⁸⁰ W. T Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **42**, 11, (1965), pp. 3797-3806

⁸¹ W. T Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **49**, 10, (1968), pp. 4424-4442

⁸² A. Baraldi, *et al*, Condens. Matter, **17**, (2005), pp. 6245-6255

⁸³ R. Sosa, *et al*, J. Lumin., **111**, (2005), pp. 25-35

⁸⁴ X. Mateos, *et al*, J. Lumin., **115**, (2005), pp. 131-137

⁸⁵ R. Sosa, *et al*, J. Lumin., **93**, (2001), pp. 327-332

⁸⁶ Zhang Quin-Yuan, *et al*, Chin. Phys. Lett., **23**, 4, (2006), pp.852-855

⁸⁷ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

⁸⁸ Daqin Chen, *et al*, J. Solid State Chem., **179**, (2006), pp. 532-537

El ion Er^{3+} como dopante en matrices amorfas y cristalinas se ha usado principalmente como elemento activo en la fabricación de láseres con diferentes longitudes de onda de emisión y en amplificadores ópticos; a su vez, ha generado gran interés por sus posibles aplicaciones en el desarrollo de fósforos de luz blanca ya que este ion emite en las longitudes de onda del azul, verde y rojo.

La Figura 4.4 presenta la fotografía de la muestra de SiO_2 con Er^{3+} , es un monolito que a la vista es un poco transparente con un color rosado dado por la incorporación del Erblio, con algunas imperfecciones en la superficie debido a los estudios realizados de espectroscopía EDS.



Figura 4.4 Fotografía del monolito de SiO_2 con Er^{3+} .

4.2.1 Espectros de Absorción.

La Figura 4.5 se presenta el espectro de absorción de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$, obtenido en el rango de 250 nm a 700 nm, vemos que el ion dopante se encuentra bien incorporado a la matriz ya que se observan varias bandas angostas las cuales se asocian a las transiciones del estado base $^4\text{I}_{15/2}$ a los diferentes estados excitados pertenecientes a la configuración $4f^{11}$ del ion Er^{3+} . La intensidad de absorción fue multiplicada por 6 para poder apreciar mejor las bandas de absorción del ion. La asignación de los valores de cada transición está basada en los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica del ion y a las reglas de selección para las transiciones permitidas mencionadas en el Capítulo 1 y de

⁸⁹ N. N. Khimich, *et al*, *Glass Phys. Chem.*, **33**, 2, (2007), pp. 152-155

acuerdo con la literatura^{90,91} para los estados excitados del Er^{3+} . La banda ancha que se encuentra en la región ultravioleta en el rango 250 nm a 350 nm con una intensidad máxima en 284 nm aproximadamente, es una banda asociada a transiciones permitidas de transferencia de carga, esta banda se pudo identificar gracias al trabajo de Jorgensen⁹². Las transiciones $^4\text{G}_{11/2}$ y $^2\text{H}_{11/2}$ son llamadas bandas hipersensitivas, que son las transiciones más comunes del ion que se observan cuando este se incorpora en cualquier tipo de material.

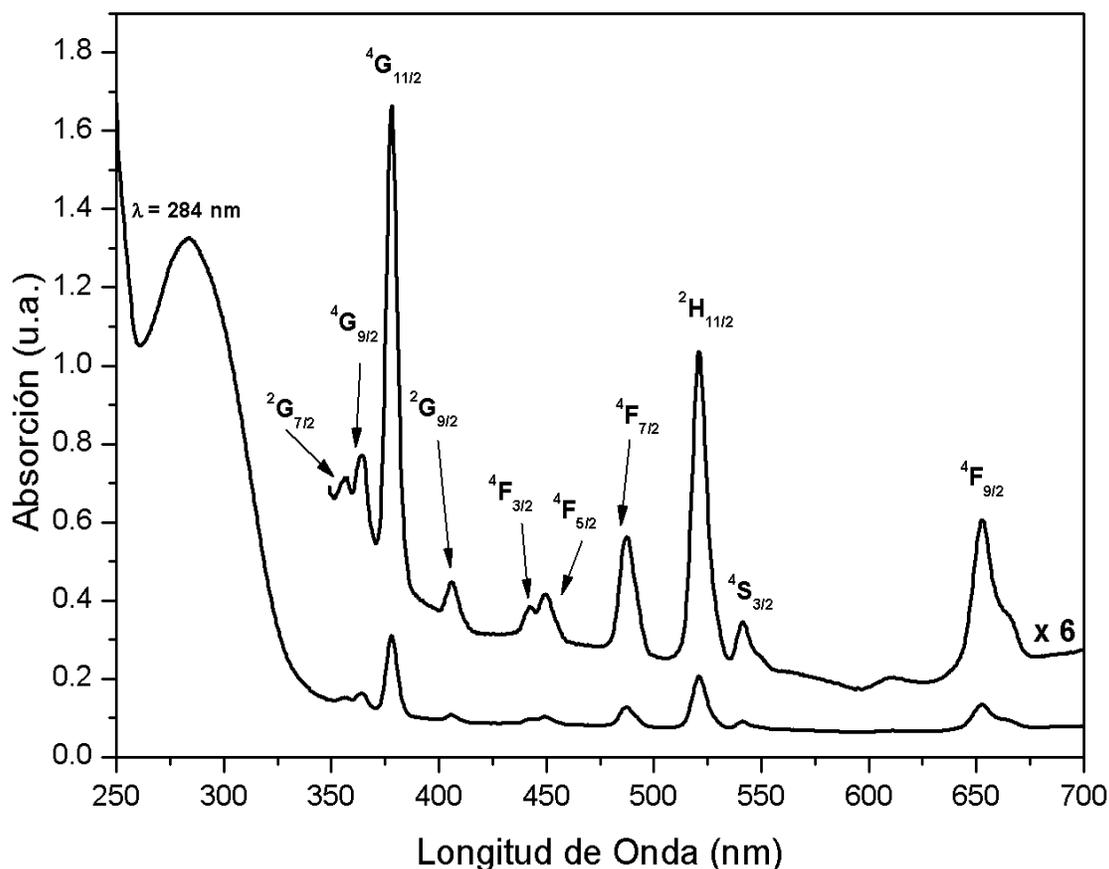


Figura 4.5 Espectro de Absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Del espectro de absorción se puede construir un diagrama parcial de niveles de energía del Er^{3+} en una matriz de SiO_2 , el cual se muestra en la Figura 4.6, es parcial puesto que

⁹⁰ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

⁹¹ R. Sosa, *et al*, J. Lumin., **93**, (2001), pp. 327-332

⁹² Jorgensen, Molecular Phys., **2**, (1959), p. 309

solo se incluyen las transiciones que aparecen en el espectro de absorción de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$, ya que en la literatura existen otras transiciones que tienen intensidad muy baja y que son difíciles de asignar.

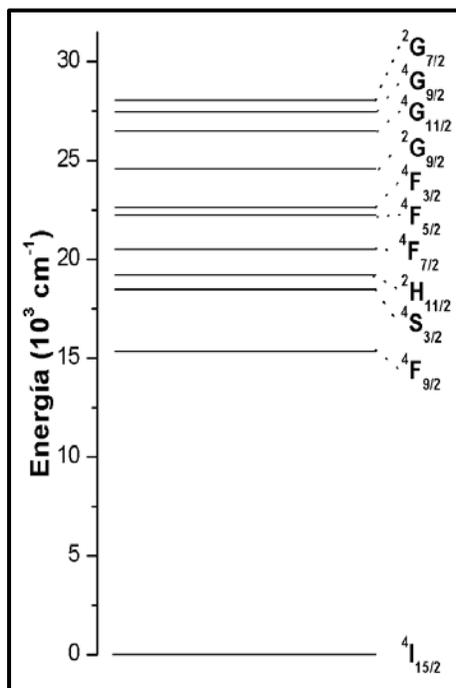


Figura 4.6 Diagrama parcial de niveles de energía del Er^{3+} en SiO_2 .

Para analizar de forma cualitativa las probabilidades de transición de los estados excitados se aplica un método de ajuste de gaussianas para el espectro de absorción, este ajuste se realizó con el programa PeakFit versión 4. En la Figura 4.7 se muestra la descomposición en gaussianas del espectro de absorción, esto se hizo para obtener las áreas bajo la curva de cada transición observada del Erblio en el espectro de absorción. El criterio para la descomposición en gaussianas, fue mediante la asignación de las transiciones conocidas del Erblio y el ajuste de la banda intrínseca de absorción. Cabe mencionar que para hacer ésta cuantificación de las áreas bajo la curva se transformo el espectro de absorción a una grafica de coeficiente de absorción contra el número de onda, el coeficiente de absorción esta dado por la Ecuación (3.6), el espesor de la muestra es de $0.17 \text{ cm} \pm 0.001 \text{ cm}$. Se sustrajo la banda intrínseca de absorción de la matriz de SiO_2 dejando solo las bandas de absorción del ion lantánido.

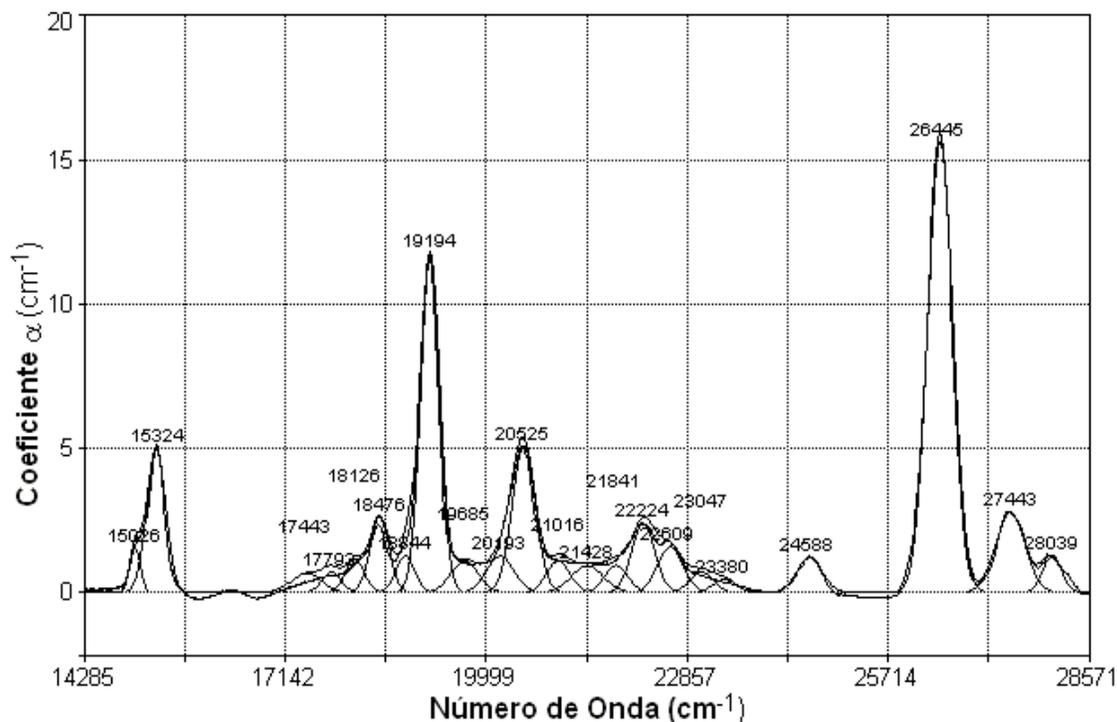


Figura 4.7 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO_2 con Er^{3+} .

En la Tabla 4.1 se muestran las transiciones encontradas en el espectro de absorción desde el estado base $^4\text{I}_{15/2}$ a los diferentes multipletes de estados excitados, también se presenta el área bajo la curva calculada mediante el ajuste de gaussianas, estos datos son comparados con los datos reportados en la literatura^{93,94}.

Por otro lado, la probabilidad de transición es proporcional a la energía por unidad de área encerrada bajo la curva de cada banda en el espectro de absorción, por lo que las áreas bajo la curva calculadas en el ajuste de gaussianas son proporcionales a dicha probabilidad de transición. De la Tabla 4.1 observamos que la transición $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ es la que tiene mayor área, que por cierto es una de las bandas hipersensitivas del Erblio y por lo tanto es la transición con mayor probabilidad, en este caso.

⁹³ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

⁹⁴ R. Sosa, *et al*, J. Lumin., **93**, (2001), pp. 327-332

Tabla 4.1 Transiciones características de Er^{3+} en SiO_2 desde el estado base $^4I_{15/2}$ a los diferentes estados excitados, con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})	Área	% Área
$^2G_{7/2}$	356	28058	358	27952	423.98	1.74
$^4G_{9/2}$	364	27442	365	27412	1448.69	5.95
$^4G_{11/2}$	378	26455	378	26434	6991.41	28.7
$^2G_{9/2}$	407	24588	409	24478	541.14	2.22
$^4F_{3/2}$	442	22609	448	22308	710.25	2.91
$^4F_{5/2}$	450	22222	452	22100	938.24	4.04
$^4F_{7/2}$	487	20521	489	20450	2090.50	8.58
$^2H_{11/2}$	521	19197	521	19211	3939.01	16.17
$^4S_{3/2}$	542	18467	546	18305	876.95	3.60
$^4F_{9/2}$	653	15319	656	15250	1674.17	6.87

4.2.2 Espectros de Fotoluminiscencia.

Para los espectros de emisión, las longitudes de onda de la luz de excitación usadas para esta muestra fueron 280 nm y 798 nm.

En la Figura 4.8 se muestra el espectro de emisión característico, a temperatura ambiente, de la muestra de SiO_2 con Er^{3+} , en el rango de 350 nm a 800 nm para la muestra sin calcinar, obtenido con una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 280$ nm, para la obtención de este espectro se utilizó un filtro de 400 nm para evitar que la luz menor a esta longitud de onda sature la medición. Se observa que la emisión consiste en una banda ancha con estructura, en la cual se identifican las emisiones características del Erblio, algunas desde el estado excitado al estado base y otras son transiciones entre estados excitados. La

asignación de los valores de cada transición está hecha de acuerdo a los números cuánticos correspondientes a la configuración del ion y a las reglas de selección para transiciones permitidas estudiadas en el Capítulo 1 y en la asignación hecha en la literatura^{95,96} para las transiciones de Erblio. Por otro lado, la banda ancha observada en la emisión, se debe a la emisión intrínseca de la matriz de SiO₂, la cual observamos en los espectros de emisión obtenidos para la muestra SiO₂ pura.

Del espectro de emisión vemos que cuando excitamos en 280 nm las líneas de emisión más intensas del Erblio se encuentran en la región azul y verde del espectro electromagnético; y se observa una banda invertida alrededor de 516 nm.

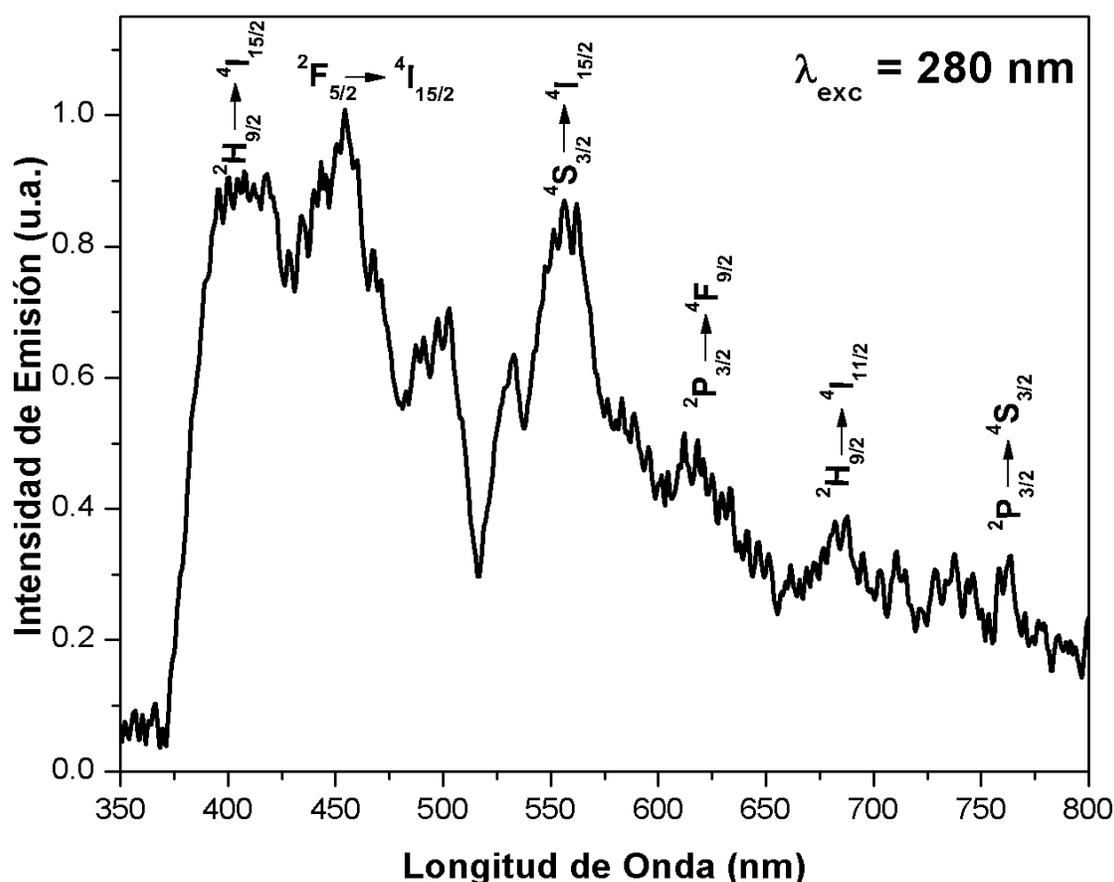


Figura 4.8 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂:Er³⁺ excitando en 280 nm.

⁹⁵X. Mateos, *et al.*, J. Lumin., **115**, (2005), pp. 131-137

⁹⁶R. Sosa, *et al.*, J. Lumin., **111**, (2005), pp. 25-35

Del espectro de absorción y con ayuda del espectro de emisión, se puede construir un diagrama de niveles de energía del Er^{3+} en una matriz de SiO_2 , característico para esta longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, el cual se muestra en la Figura 4.9, donde la flecha hacia arriba representa la longitud de onda que se utilizó para excitar la muestra, la cual está asociada al estado $^2\text{D}_{5/2}$, las flechas punteadas hacia abajo muestran los mecanismos de des-excitación no radiativos y las flechas continuas hacia abajo muestran las transiciones radiativas, las cuales nos dan las líneas de emisión observadas en el espectro.

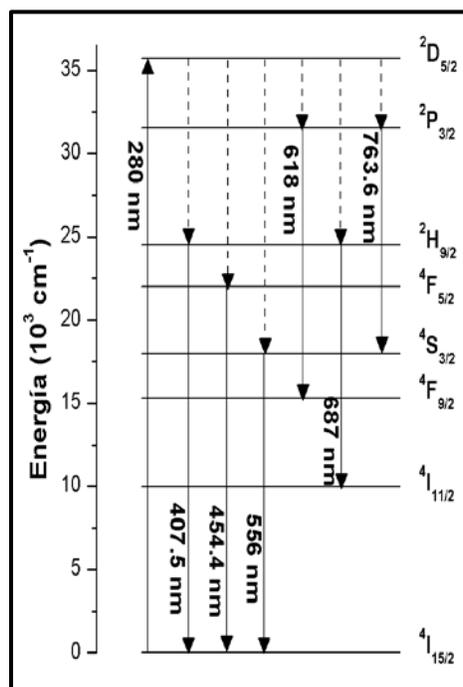


Figura 4.9 Diagrama de niveles de energía del Er^{3+} en SiO_2 excitando en 280 nm.

Las transiciones observadas en el espectro de emisión excitando en 280 nm, se resumen en la Tabla 4.2, se presenta la transición asignada a cada longitud de onda y estos datos son comparados con los datos reportados en la literatura^{97,98}.

⁹⁷X. Mateos, *et al.*, *J. Lumin.*, **115**, (2005), pp. 131-137

⁹⁸R. Sosa, *et al.*, *J. Lumin.*, **111**, (2005), pp. 25-35

Tabla 4.2 Transiciones de emisión características de Er^{3+} en SiO_2 excitando en 280 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	408	24540	407	24600
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	454	22007	457	21882
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	556	17986	559	17897
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	618	16181	620	16129
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	687	14556	694	14409
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	764	13096	772	12953

El ion Erblio se caracteriza por generar emisión bajo el proceso de Up-Conversion en la mayoría de las matrices en las que se incorpora como dopante, este tipo de emisión es muy atractiva para la aplicación en el desarrollo de fósforos de luz blanca, por lo que se obtuvo el espectro de emisión excitando en la longitud de $\lambda_{exc} = 798$ nm, para examinar si este proceso se presenta en este material.

En la Figura 4.10 se presenta el espectro de emisión en el rango de 400 nm a 650 nm, excitando en la longitud de onda de $\lambda_{exc} = 798$ nm, para la obtención de este espectro se utilizó un filtro de 400 nm para evitar que la luz menor a 400 nm sature la medición. Se observa que la emisión consiste en algunos picos asociados a las emisiones características del Erblio, algunas desde el estado excitado al estado base y otras son transiciones entre estados excitados. La asignación de los valores para las transiciones de Er^{3+} está basada en el análisis de los números cuánticos y las reglas de selección presentadas en el Capítulo 1, además de la asignación hecha en la literatura. Del espectro de emisión vemos que cuando excitamos en la longitud de 798 nm la mayoría de las líneas de emisión se localizan en la región azul del espectro electromagnético y nuevamente se observa la banda invertida alrededor de la longitud de onda de 513 nm, que también se observa en el espectro de

emisión excitando en 280 nm. Esta, no es más que una banda de “reabsorción” de la luz que emite la matriz por el ion, y que es un mecanismo de interacción óptica del ion de erbio con la matriz justo en la transición $^2H_{11/2}$ (en la región verde).

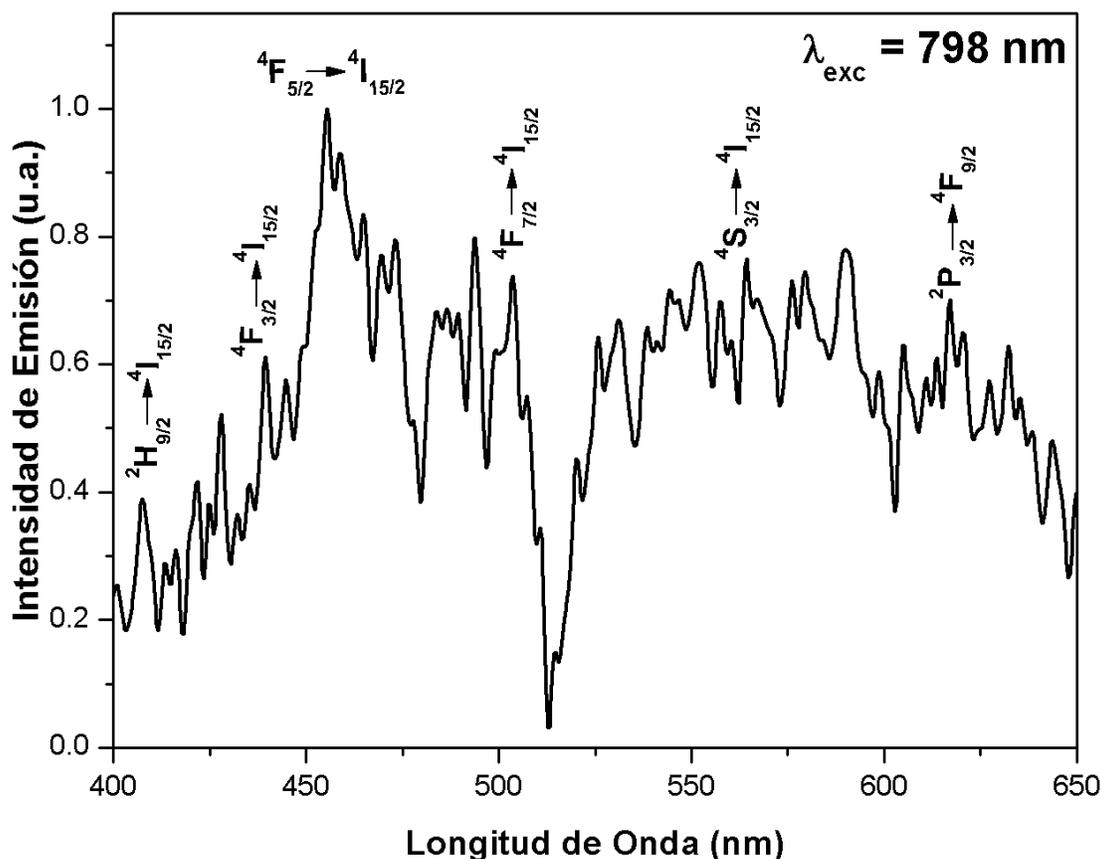


Figura 4.10 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ excitando en 798 nm.

Del espectro de absorción y con ayuda del espectro de emisión construimos el diagrama de niveles de energía del Er^{3+} en una matriz de SiO_2 , característico para la longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 798 \text{ nm}$, el cual se observa en la Figura 4.11, donde la flecha hacia arriba representa la longitud de onda que se utilizó para excitar la muestra, esta longitud de onda está asociada al estado $^4I_{9/2}$, las flechas punteadas hacia abajo representan los mecanismos de des-excitación no radiativos y las flechas continuas hacia abajo representan las transiciones radiativas, las cuales nos dan las líneas de emisión observadas en el espectro.

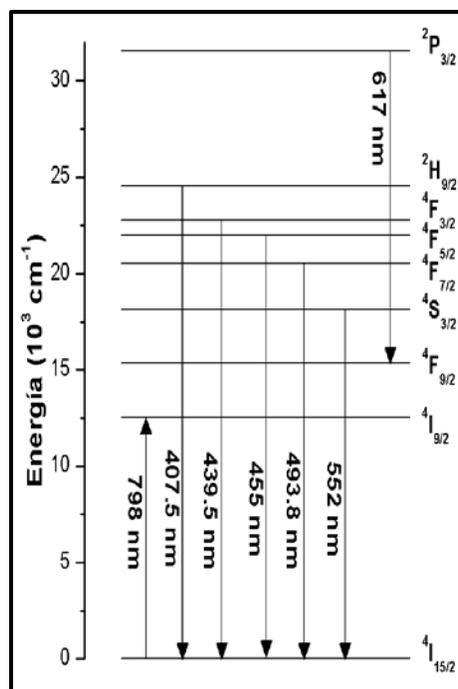


Figura 4.11 Diagrama de niveles de energía del Er^{3+} en SiO_2 excitando en 798 nm.

En este caso, en la construcción del diagrama de niveles observamos un cierto mecanismo de Up-Conversion en las transiciones de desexcitación (flechas hacia abajo) esquematizadas en la Figura 4.11. En general, los mecanismos de Up-conversión son procesos en los que la absorción de una secuencia de dos o más fotones hacia niveles superiores o entre multipletes más altos producen una emisión de luz a una longitud de onda más corta que la longitud de onda de excitación. Para tener una idea de los tipos de procesos, se presenta la Figura 4.12; existen cinco mecanismos básicos de Up-Conversion, se escriben sus nombres en inglés ya que las abreviaturas para identificarlos corresponden al nombre escrito en inglés, (a) Excited-State Absorption (ESA), (b) Energy Transfer Upconversion (ETU), (c) Cooperative Sensitization Upconversion (CSU), (d) Cross Relaxation (CR), y (e) Photon Avalanche (PA)⁹⁹. Estos mecanismos no son fáciles de identificar, se requiere de experimentos con técnicas espectroscópicas de luz laser, para saber si se trata de un proceso de dos o tres fotones.

⁹⁹Guanying Chen, *et al*, Chem. Rev., **114**, (2014), pp. 5161-5214

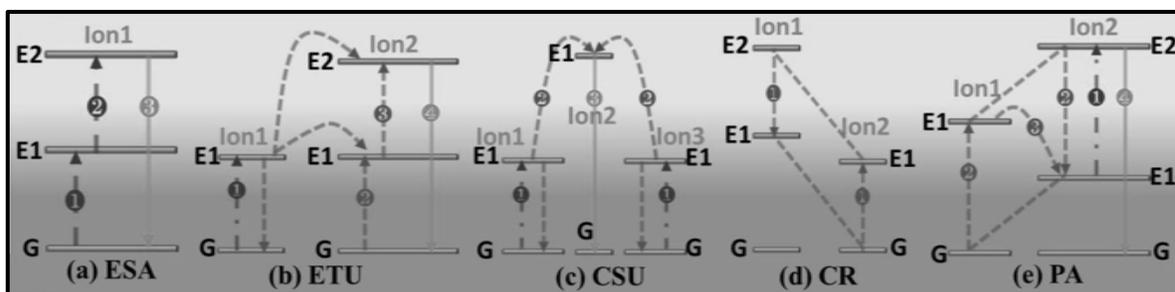


Figura 4.12 Principales mecanismos de Up-Conversion.

En la Tabla 4.3 se presentan las transiciones observadas en el espectro de emisión excitando en 798 nm, se presenta la transición asignada a cada longitud de onda y estos datos son comparados con los datos reportados en la literatura^{100,101}.

Tabla 4.3 Transiciones de emisión características de Er^{3+} en SiO_2 excitando en 798 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	408	24540	407	24600
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	440	22753	443	22588
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	455	21978	457	21882
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	494	20251	488	20492
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	552	18116	552	18116
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	617	16207	620	16129

Por otro lado, cuando excitamos en $\lambda_{exc} = 280$ nm observamos una banda ancha a diferencia de la emisión excitando en $\lambda_{exc} = 798$ nm; entonces, con el fin de determinar el origen de la estructura de esta banda de emisión hacemos una comparación entre el espectro de absorción y el espectro de emisión, el cual se presenta en la Figura 4.13, la gráfica con la

¹⁰⁰X. Mateos, *et al*, J. Lumin., **115**, (2005), pp. 131-137

¹⁰¹R. Sosa, *et al*, J. Lumin., **111**, (2005), pp. 25-35

línea más gruesa en el espectro de emisión, mientras que la otra es el espectro de absorción. Podemos observar que existe una buena correlación entre los máximos de absorción de los iones de Er^{3+} con los mínimos de emisión intrínseca de la matriz de SiO_2 , esto porque las bandas de reabsorción en el espectro de emisión aparecen justo en las longitudes de onda de las bandas de absorción del Er^{3+} , este fenómeno se observa en las transiciones $^4\text{F}_{7/2}$ y $^2\text{H}_{11/2}$, lo que nos indica que es un proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz y los iones de Erblio.

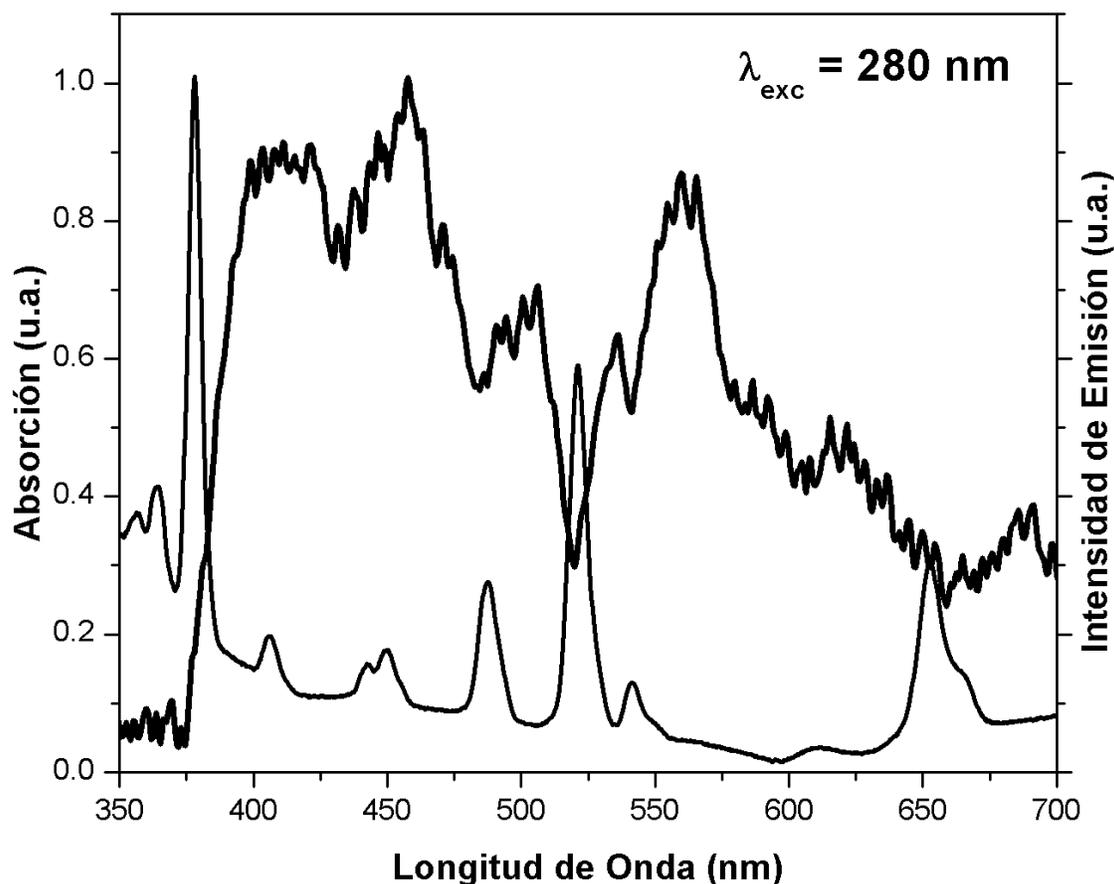


Figura 4.13 Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 280 nm

Para los espectros de excitación las longitudes de onda de la luz de emisión usadas para esta muestra fueron 533 nm y 800 nm.

En la Figura 4.14 se presenta el espectro de excitación, en el rango de 220 nm a 515 nm obtenido con la longitud de onda de emisión de $\lambda_{\text{emi}} = 533$ nm, se observan dos transiciones características del Erblio desde el estado base a un estado excitado.

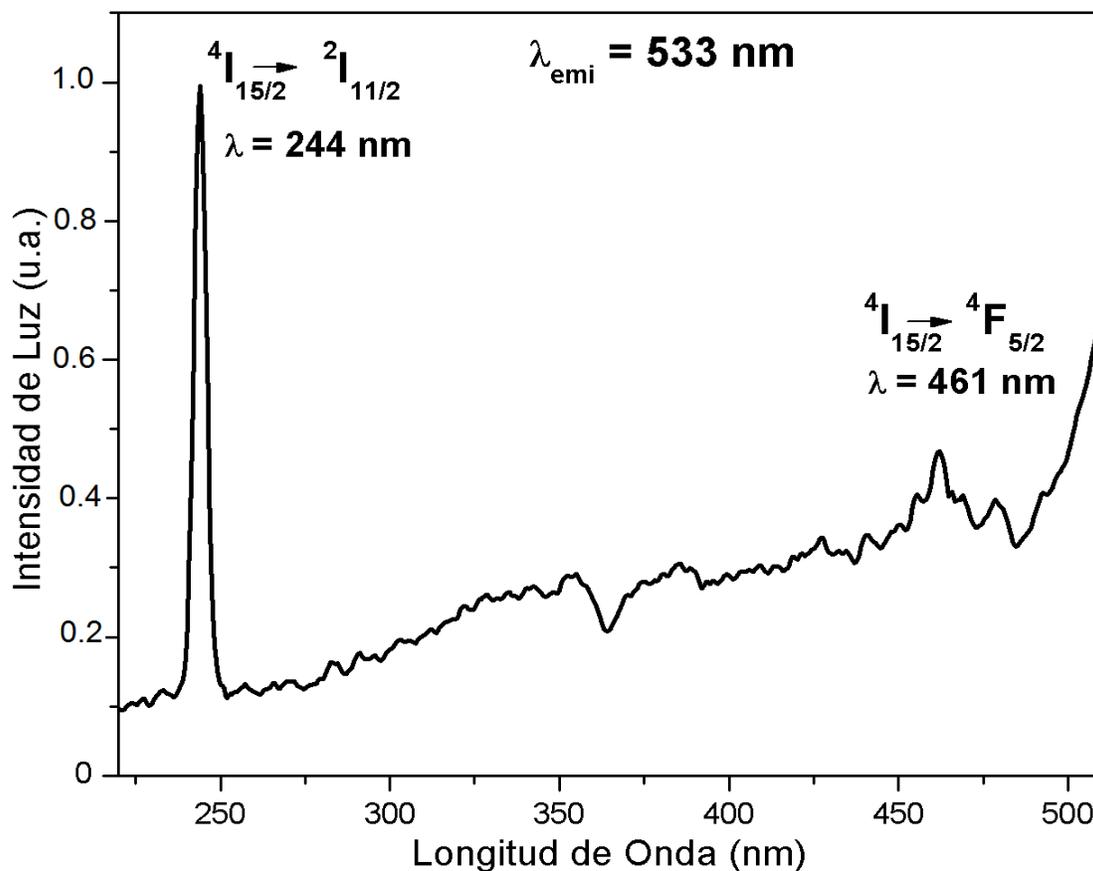


Figura 4.14 Espectro de excitación del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con la longitud de onda de emisión de 533 nm.

En la Figura 4.15 se presenta el espectro de excitación, en el rango de 220 nm a 780 nm obtenido con la longitud de onda de emisión de $\lambda_{\text{emi}} = 800$ nm, se observa una transición características del Erblio que desde el estado base a un estado excitado, la figura muestra una grafica insertada, en donde se observa la región de 220 nm a 370 nm donde se encuentran tres picos corresponde a transiciones características del ion.

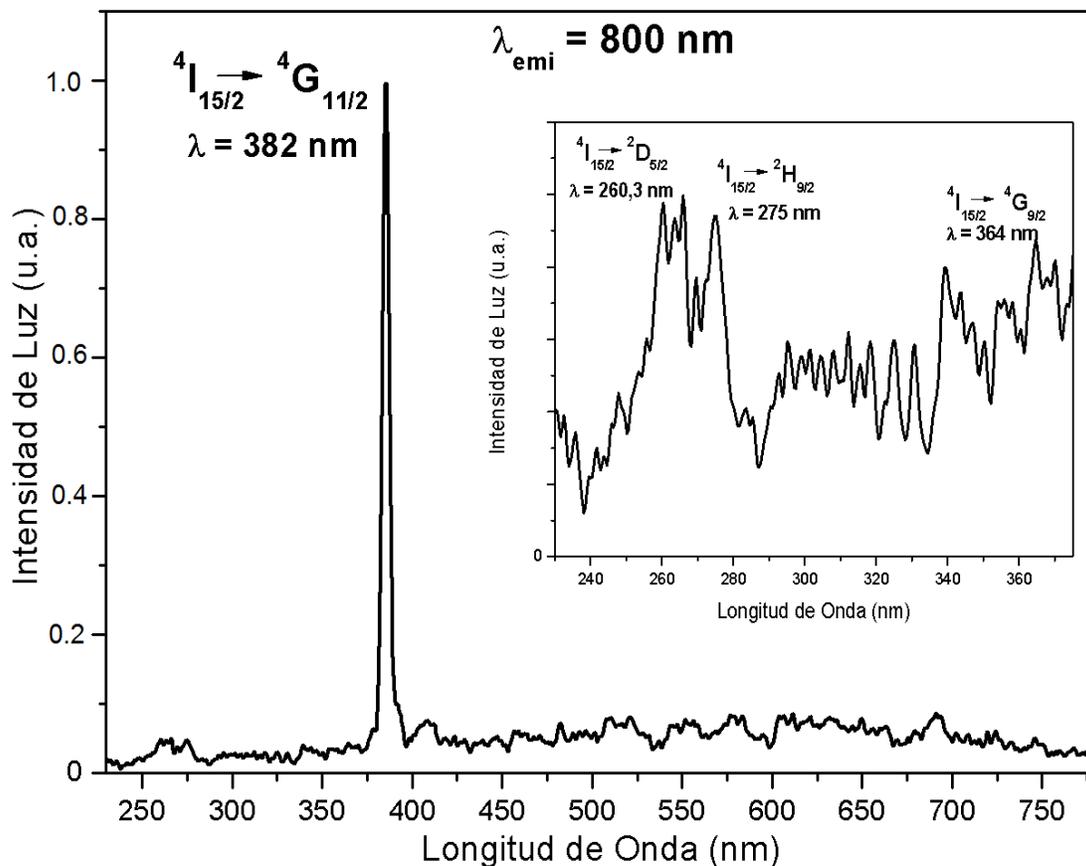


Figura 4.15 Espectro de excitación del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con la longitud de onda de emisión de 800 nm.

4.2.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

El estudio de microscopia EDS se realizó con la finalidad de corroborar la composición del monolito y observar la estructura de la superficie de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$. Para realizar este estudio solo se necesita una pequeña parte del monolito. Los resultados de este estudio se presentan a continuación.

La Figura 4.16 nos presenta de manera cualitativa una región de la superficie de la muestra, vemos que se trata de una superficie un poco rugosa, con algunos bordes y huecos sobre la superficie, esto debido a que durante el proceso de la medición se fracturo la muestra.

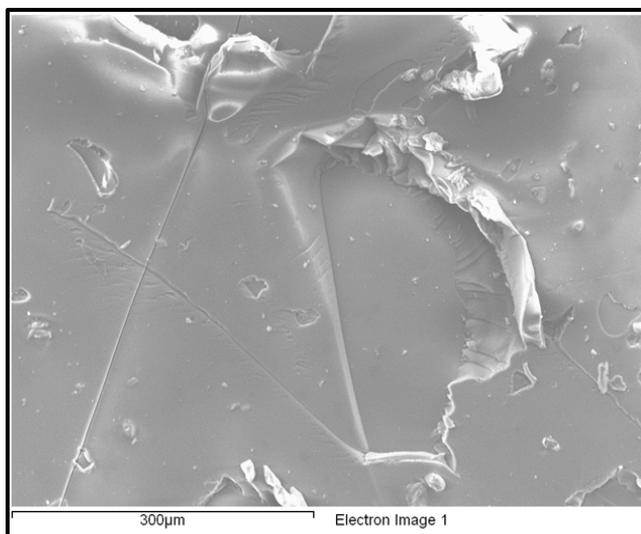


Figura 4.16 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

El espectro de dispersión de energía de rayos X mostrado en la Figura 4.17 fue obtenido a partir de la micrografía mostrada en la Figura 4.16, este diagrama nos confirma la presencia de los siguientes elementos en la muestra C, O, Si y Er.

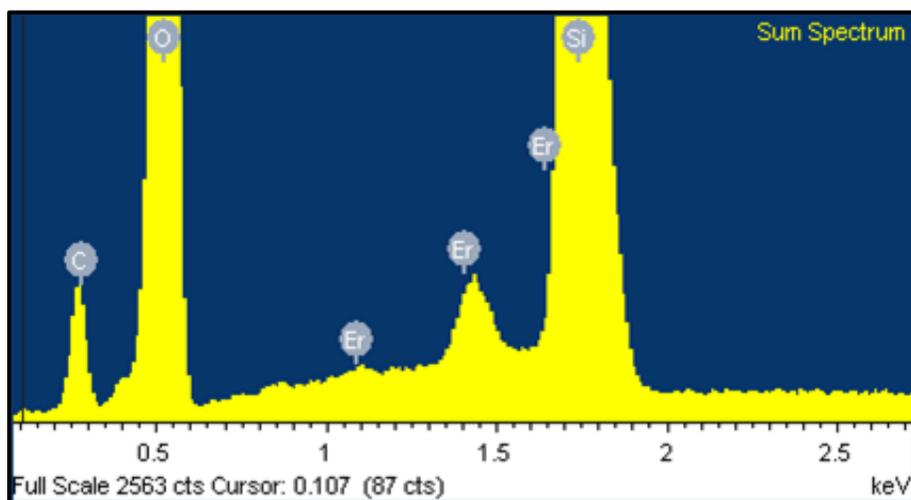


Figura 4.17 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Por otro lado, al obtener los elementos presentes en la muestra, también podemos hacer un estudio cuantitativo para obtener una estadística de las cantidades de cada elemento que constituye la muestra. La Figura 4.18 es una micrografía con las áreas en la superficie de las cuales se realizó la recolección de datos de la composición para la realización de la

estadística. Los datos registrados de este estudio junto con los cálculos del promedio y la desviación estándar de cada elemento presente, se muestran en la Tabla 4.4, estos datos se presentan en términos de porcentaje atómico.

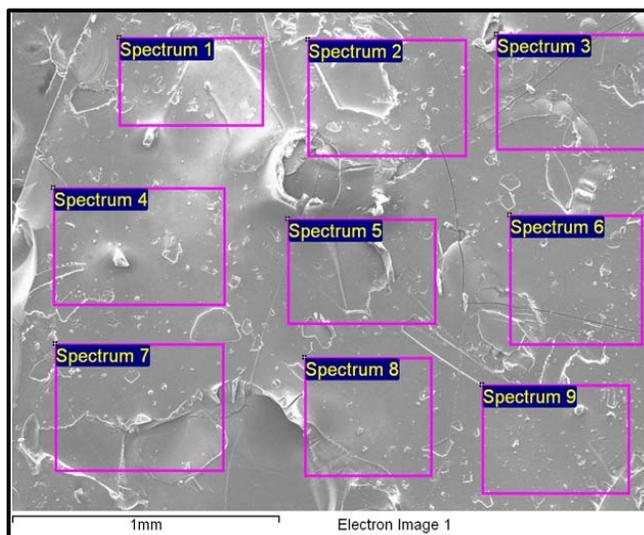


Figura 4.18 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Tabla 4.4 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ en porcentaje atómico.

	C	O	Si	Er	Total
Spectrum 1	12.89	64.62	22.13	0.36	100
Spectrum 2	13.50	64.99	21.19	0.32	100
Spectrum 3	16.17	64.03	19.53	0.27	100
Spectrum 4	10.88	65.23	23.51	0.38	100
Spectrum 5	12.05	65.32	22.24	0.39	100
Spectrum 6	15.49	63.84	20.40	0.27	100
Spectrum 7	10.49	65.54	23.64	0.33	100
Spectrum 8	11.66	64.84	23.13	0.37	100
Spectrum 9	13.84	64.13	21.70	0.33	100
Promedio	13.00	64.72	21.94	0.34	100
Desv. Estan.	1.96	0.61	1.40	0.04	

Después de los cálculos realizados para obtener el promedio y la desviación estándar de la concentración, tenemos que la muestra se compone de Carbono (C) con 13.00 ± 1.96 , de Oxígeno (O) con 64.72 ± 0.61 , de Silicio (Si) con 21.94 ± 1.40 y de Erblio (Er) con 0.34 ± 0.04 , todas en términos de porcentaje atómico. Vemos que tenemos una concentración baja de Erblio.

También se obtuvieron imágenes de mapeo de todos los elementos presentes en la muestra.

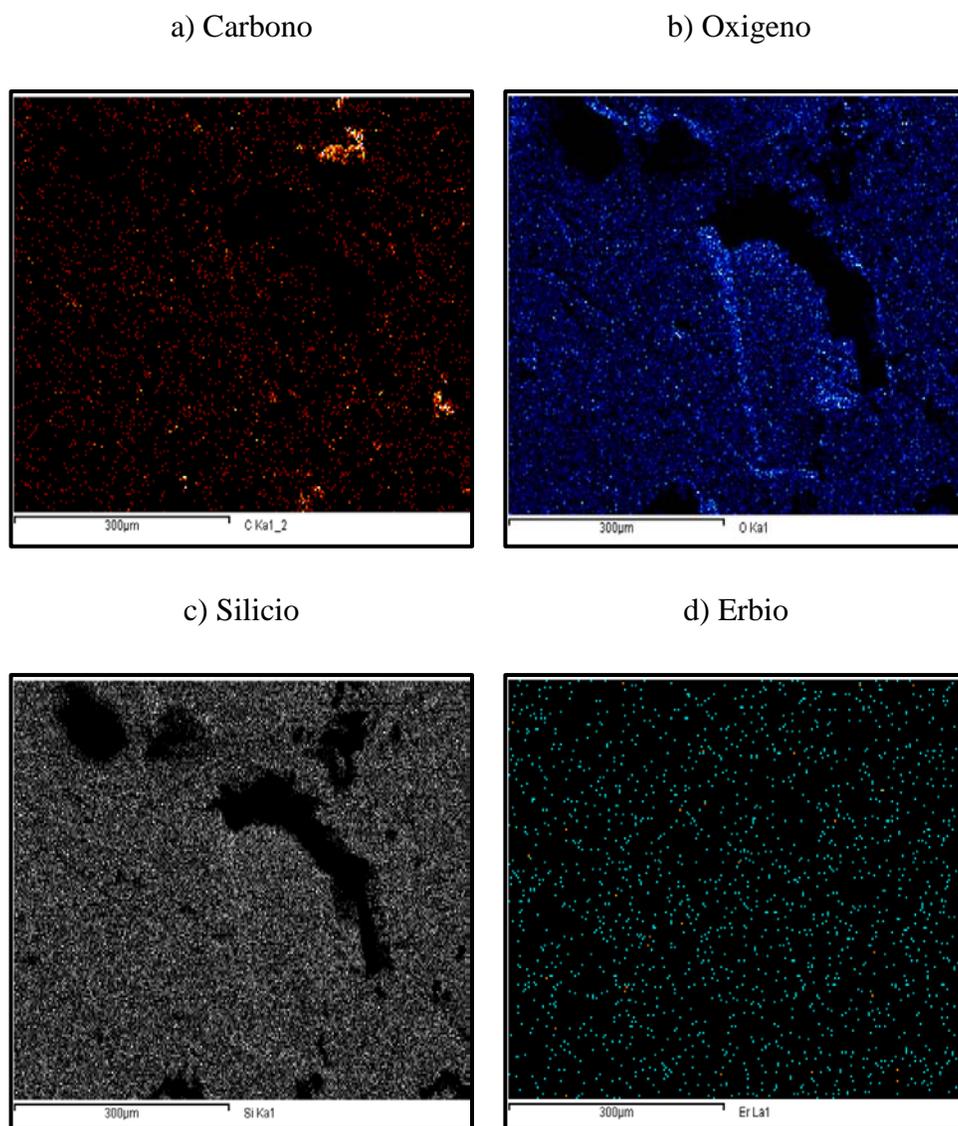


Figura 4.19 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

La Figura 4.19 nos presenta las imágenes que, de manera cualitativa nos proporciona la distribución de todos los elementos, vemos que dicha distribución es uniforme para el caso del Erblio, mientras que para los otros elementos se observan algunos huecos, los cuales forman parte de la superficie como vimos en la micrografía. Nos enfocamos en la imagen (d) de la Figura 4.19, ya que nuestro estudio se centra en el ion lantánido, esta figura nos corrobora que la distribución de Erblio es uniforme en la superficie de la muestra.

4.3 Propiedades espectroscópicas de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Los espectros de absorción y fluorescencia del holmio trivalente han sido estudiados en distintos materiales, los resultados de las caracterizaciones ópticas han sido reportadas para materiales como: soluciones acuosas^{102,103}, para ciertas estructuras cristalinas como YVO_4 ¹⁰⁴, Bi_2TeO_5 ¹⁰⁵ y en distintos tipos de vidrios^{106,107,108,109,110}.

El ion lantánido Ho^{3+} como dopante en matrices amorfas y cristalinas se usa principalmente como elemento activo en la fabricación de láseres de estado sólido con longitudes de onda de emisión infrarroja, a su vez su estudio en matrices de SiO_2 ha generado especial interés por su emisión bajo el proceso de Up-Conversion ya que este tipo de emisión es muy atractiva para la aplicación en el desarrollo de fósforos de luz blanca.

Otra de las características de este ion trivalente es que sus principales emisiones están en las longitudes de onda del espectro electromagnético visible, en la región del verde y principalmente en la región del rojo, también tiene muy buenas emisiones en el rango del infrarrojo.

La Figura 4.20 presenta la fotografía de la muestra de SiO_2 con Ho^{3+} es un monolito que a la vista no es transparente, tiene un color amarillo lechoso, con pocas imperfecciones en la superficie.

¹⁰² W. T. Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **49**, 10, (1968), pp. 4424-4442

¹⁰³ W. T. Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **49**, 10, (1968), pp. 4412-4423

¹⁰⁴ M. Bettinelli, *et al*, J. Phys. Condens Matter, **10**, (1998), pp. 8207-8215

¹⁰⁵ I. Földvári, *et al*, Opt. Mater., **29**, (2007), 688-696

¹⁰⁶ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

¹⁰⁷ Tae Hoon Lee and Jong Heo, Phys. Rev. B, **73**, (2006), p.144201

¹⁰⁸ A. Florez, *et al*, J. Alloys Compd., **418**, (2006), pp. 238-242

¹⁰⁹ Pankaj Dutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), pp. 858-863

¹¹⁰ C. E. Secu, *et al*, Opt. Mater., **33**, (2011), pp. 1770-1774



Figura 4.20 Fotografía del monolito de SiO_2 con Ho^{3+} .

Cabe mencionar que parte de la información mostrada en esta sección, fue presentada en el congreso, “VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”, del 6 al 10 de Octubre de 2014, Ensenada Baja California, (Apéndice A).

4.3.1 Espectros de Absorción.

El espectro de absorción de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ se presenta en la Figura 4.21, obtenido en el rango de 400 nm a 800 nm, vemos que el ion dopante se encuentra bien incorporado a la matriz ya que corresponde a bandas angostas producidas por las transiciones del estado base $^5\text{I}_8$ a los estados excitados pertenecientes a la configuración $4f^{10}$ del ion Ho^{3+} . La asignación de los valores de cada transición está hecha de acuerdo a los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica de este ion y a las reglas de selección para las transiciones permitidas mencionadas en el Capítulo 1 y en la asignación hecha en la literatura^{111,112,113} para los estados excitados del Ho^{3+} . Además de que es evidente que la matriz de SiO_2 que alberga el lantánido trivalente tiene una absorción intrínseca.

Del espectro de absorción se puede construir un diagrama parcial de niveles de energía para el Ho^{3+} en una matriz de SiO_2 , el cual se muestra en la Figura 4.22, es parcial ya que solo se incluyen las transiciones que aparecen en el espectro de absorción de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$, algunas de estas transiciones coinciden muy bien con las reportadas en la literatura y otras tienen una intensidad tan baja que son difíciles de asignar.

¹¹¹ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), p. 25

¹¹² I. Földvári, *et al*, Opt. Mater., **29**, (2007), p.694

¹¹³ Pankaj Dutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), p. 859

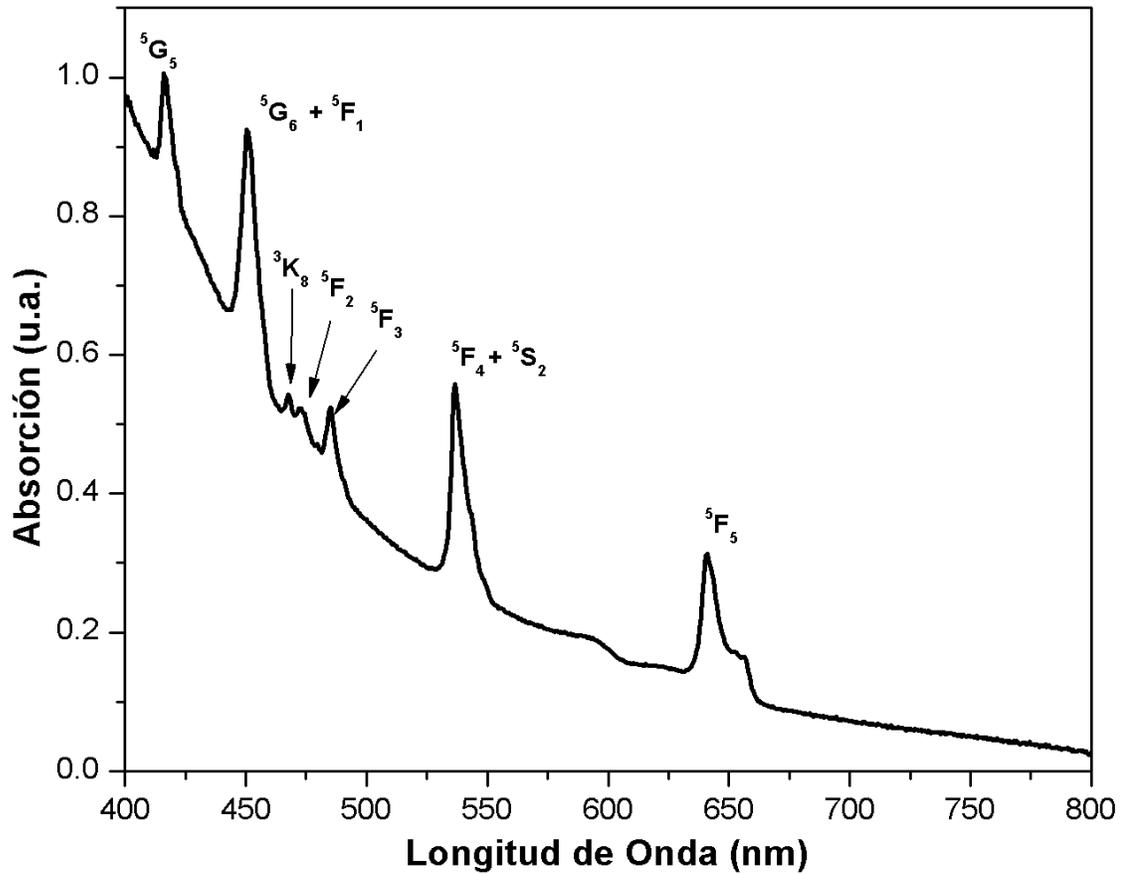


Figura 4.21 Espectro de Absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

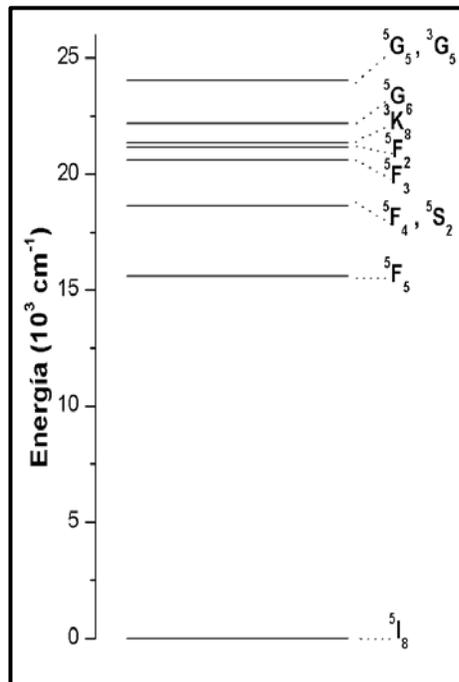


Figura 4.22 Diagrama parcial de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 .

Aplicamos un método de ajuste de gaussianas, este ajuste se realizó con el programa PeakFit versión 4. En la Figura 4.23 se presenta la descomposición en gaussianas del espectro de absorción, esto se hizo para obtener las áreas bajo la curva de cada transición observada del Holmio en el espectro de absorción. El criterio para la descomposición en gaussianas, fue mediante la asignación de las transiciones conocidas del Holmio y el ajuste de la banda intrínseca de absorción. Para efectuar el cálculo de las áreas bajo la curva se transformo la grafica del espectro de absorción a una grafica de coeficiente de absorción contra el número de onda, donde el coeficiente de absorción esta dado por la Ecuación (3.6), el espesor de la muestra es de $0.231 \text{ cm} \pm 0.001 \text{ cm}$. El programa PeakFit permite sustraer la banda intrínseca de absorción de la matriz de SiO_2 para dejar solo las bandas de absorción del ion lantánido.

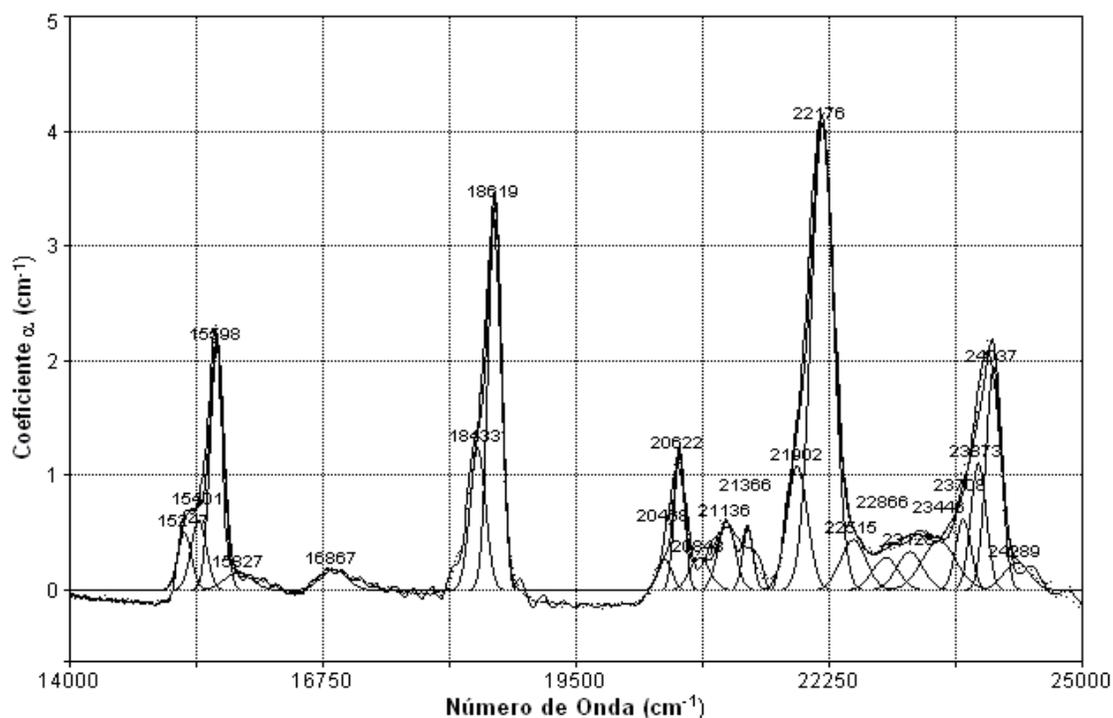


Figura 4.23 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO_2 con Ho^{3+} .

En la Tabla 4.5 se muestran las transiciones encontradas en el espectro de absorción que van el estado base 5I_8 a los diferentes estados excitados, también se presenta el área bajo la curva calculada mediante el ajuste de gaussianas, estos datos son comparados con los datos reportados en la literatura^{114,115,116}.

Tabla 4.5 Transiciones características de Ho^{3+} en SiO_2 desde el estado base 5I_8 a los diferentes estados excitados, con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})	Área	% Área
5G_5	416	24039	416	20031	409.94	8.07
$^5G_6 + ^5F_1$	451	22173	452	22100	1323.02	24.24
3K_8	468	21368	469	21317	75.79	1.49
5F_2	473	21142	473	21140	138.41	2.72
5F_3	485	20619	486	20590	166.39	3.27
$^5F_4 + ^5S_2$	537	18622	537	18610	620.35	12.20
5F_5	641	15601	641	15588	392.03	7.71

Como habíamos mencionado anteriormente, la probabilidad de transición es proporcional a la energía por unidad de área encerrada bajo la curva en cada transición, por lo que las áreas bajo la curva calculadas en el ajuste de gaussianas son proporcionales a dicha probabilidad de transición. De la Tabla 4.5 tenemos que la transición $^5I_8 \rightarrow ^5G_6 + ^5F_1$ es la que tiene mayor área y por lo tanto es la transición más probable, en este caso es una combinación de transiciones porque la separación entre ellas es muy pequeña y es difícil asignar el valor de la longitud de onda a una en particular; lo que comúnmente se conoce como transiciones entre multipletes.

¹¹⁴ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), p. 25

¹¹⁵ I. Földvári, *et al*, Opt. Mater., **29**, (2007), p.694

¹¹⁶ Pankaj Dutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), p. 859

4.3.2 Espectros de Fotoluminiscencia.

Las longitudes de onda de la luz de excitación usadas para esta muestra fueron 240 nm y 416 nm las cuales son transiciones observadas en el espectro de absorción.

La Figura 4.24 presenta el espectro de emisión característico, en el rango de 270 nm a 800 nm, obtenido con la longitud de onda de excitación de $\lambda_{exc} = 240$ nm. Se observa que la emisión consiste en una banda ancha con estructura; en la que se puede identificar las emisiones características del Holmio, desde el estado excitado a alguno de los multipletes del estado base. La asignación de los valores de cada transición está basada en los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica de este ion y a las reglas de selección para las transiciones permitidas mencionadas en el Capítulo 1, y con los datos reportados en la literatura^{117,118,119}.

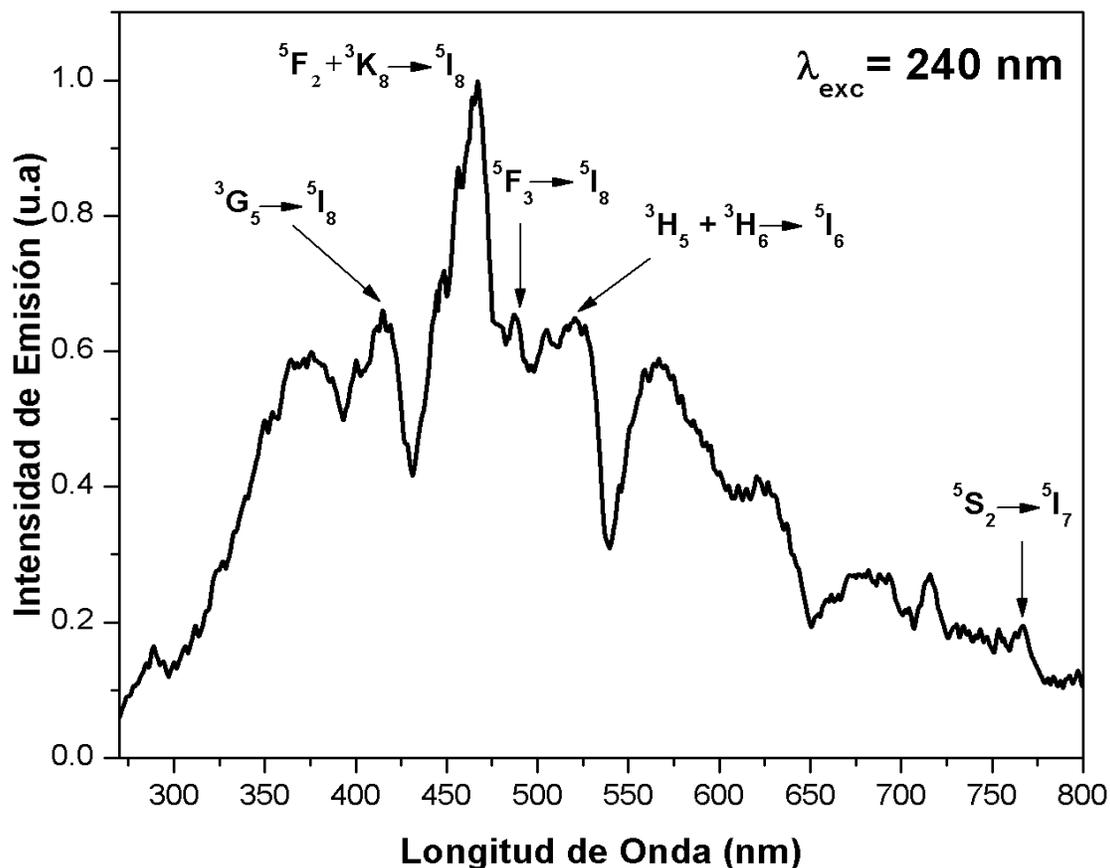


Figura 4.24 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ excitando en 240 nm.

¹¹⁷A. Florez, *et al*, J. Alloys Compd., **418**, (2006), p. 241

¹¹⁸I. Földvári, *et al*, Opt. Mater., **29**, (2007), p.695

¹¹⁹PankajDutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), p. 860

Por otro lado, la banda ancha observada en el espectro, se debe a la emisión intrínseca de la matriz de SiO_2 , la cual identificamos en los espectros obtenidos para la muestra SiO_2 pura. Del espectro vemos que cuando excitamos en 240 nm las líneas de emisión más intensas del Holmio se encuentran en la región azul y verde del espectro electromagnético.

Análogamente, como en los casos anteriores del espectro de absorción y con ayuda del espectro de emisión, se puede construir un diagrama de niveles de energía para el Ho^{3+} incorporado en una matriz de SiO_2 , característico para esta longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$, el cual es mostrado en la Figura 4.25, donde la flecha hacia arriba representa la longitud de onda que se utilizó para excitar la muestra, la cual está asociada a la combinación de estados $^3\text{F}_4 + ^2\text{D}_4$, las flechas punteadas hacia abajo muestran los mecanismos de des-excitación no radiativos y las flechas continuas hacia abajo muestran las transiciones radiativas, las cuales nos dan las líneas de emisión observadas en el espectro medido.

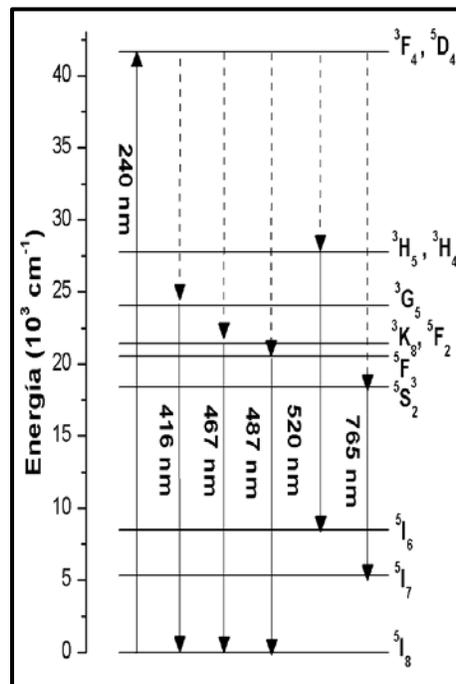


Figura 4.25 Diagrama de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Las transiciones observadas en el espectro de emisión excitando con la longitud de onda de 240 nm, se resumen en la Tabla 4.6, se presenta la transición asignada a cada longitud de onda y estos datos son contrastados con los datos reportados en la literatura^{120,121,122}.

Tabla 4.6 Transiciones de emisión características de Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
${}^5\text{G}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	416	24038	417	23981
${}^3\text{K}_8 + {}^5\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	467	21413	470	21260
${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	485	20534	490	20408
${}^3\text{H}_5 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_6$	520	19231	523	19112
${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	765	13072	761	13141

El espectro de emisión característico, en el rango de 450 nm a 800 nm, obtenido con la longitud de onda de excitación de $\lambda_{\text{exc}} = 416$ nm, se muestra en la Figura 4.26. Se observan emisiones características del Holmio, desde el estado excitado a alguno de los multipletes del estado base. La asignación de los valores de cada transición está basada en los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica de este ion y a las reglas de selección para las transiciones permitidas y por supuesto a la asignación hecha en la literatura.

¹²⁰A. Florez, *et al.*, J. Alloys Compd., **418**, (2006), p. 241

¹²¹I. Földvári, *et al.*, Opt. Mater., **29**, (2007), p.695

¹²²Pankaj Dutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), p. 860

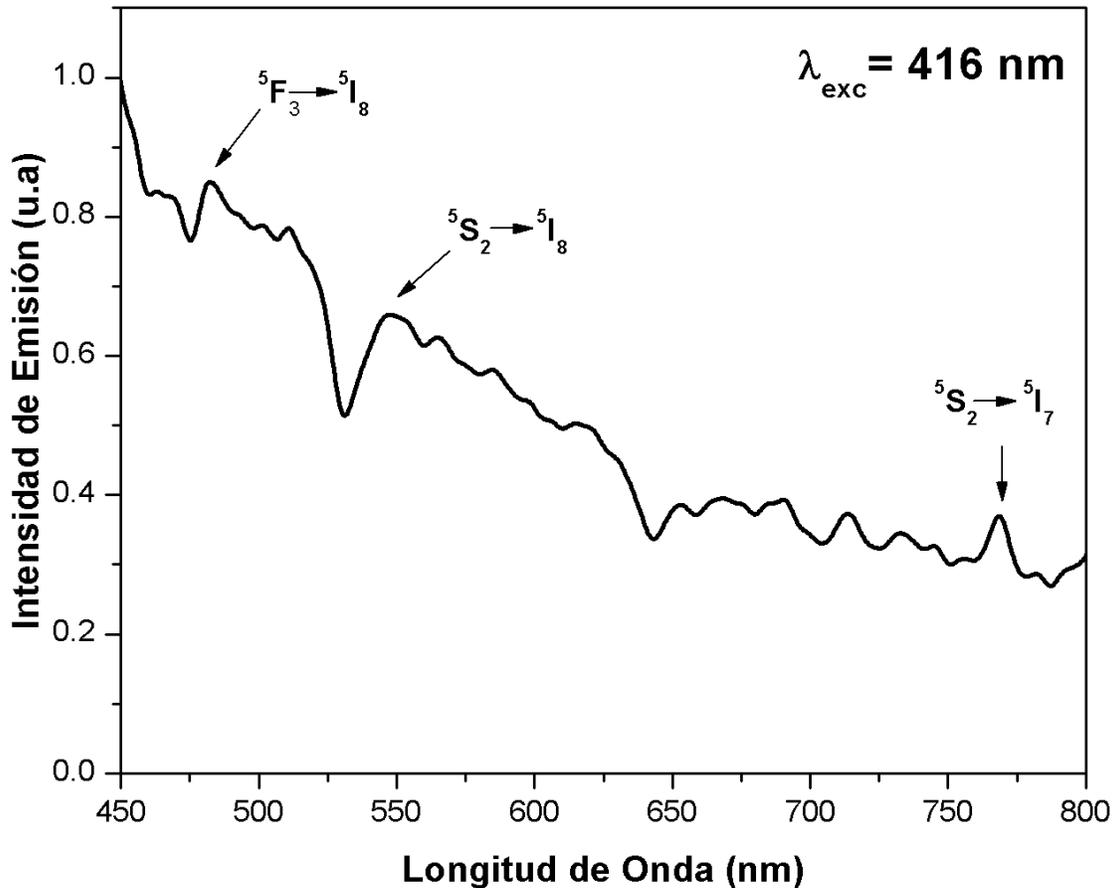


Figura 4.26 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ excitando en 416 nm.

Observando el espectro de emisión nos damos cuenta que existen algunas bandas de reabsorción que son más visibles que las mismas transiciones del ion.

Construimos el diagrama de niveles de energía para el Ho^{3+} incorporado en una matriz de SiO_2 , característico para esta longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 416 \text{ nm}$, el cual es mostrado en la Figura 4.27 donde la flecha hacia arriba representa la longitud de onda que se utilizó para excitar la muestra, esta longitud de onda está asociada al estado ${}^5\text{G}_5$, las flechas punteadas hacia abajo muestran los mecanismos de des-excitación no radiativos y las flechas continuas hacia abajo muestran las transiciones radiativas, las cuales nos dan las líneas de emisión observadas en el espectro

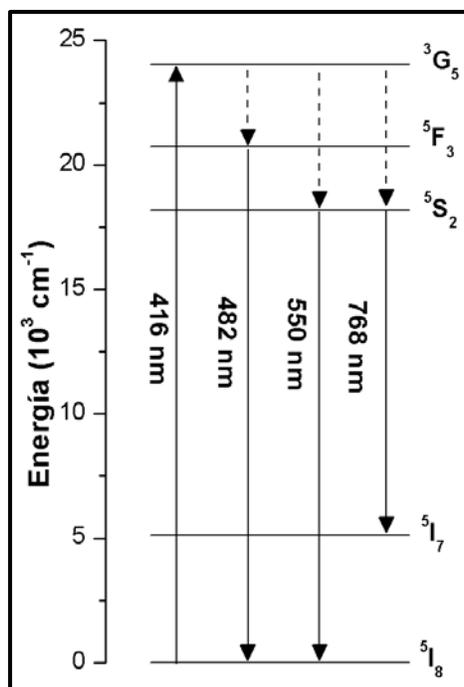


Figura 4.27 Diagrama de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 416 nm.

Las transiciones observadas en el espectro de emisión excitando en la longitud de onda de 416 nm, se resumen en la Tabla 4.7, se presenta la transición asignada a cada longitud de onda y estos datos son contrastados con los datos reportados en la literatura^{123,124,125}.

Tabla 4.7 Transiciones de emisión características de Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 416 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	482	20747	484	20641
${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	550	18182	551	18149
${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	768	13021	762	13123

¹²³A. Florez, *et al*, J. Alloys Compd., **418**, (2006), p. 241

¹²⁴I. Földvári, *et al*, Opt. Mater., **29**, (2007), p.695

¹²⁵Pankaj Dutta and S. Rai, Optik, **122**, (2011), p. 860

Cuando obtenemos el espectro excitando en $\lambda_{exc} = 416$ nm observamos bandas de reabsorción, con el fin de determinar el origen de estas bandas de reabsorción hacemos una comparación entre el espectro de absorción y el espectro de emisión el cual se presenta en la Figura 4.28, la grafica con la línea más gruesa en el espectro de emisión, mientras que la otra es el espectro de absorción. Podemos observar que las bandas de reabsorción se encuentran justo en las longitudes de onda de 475 nm, 531 nm y 642 nm las cuales están asociadas a las transiciones $^5I_8 \rightarrow ^5F_2$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_4$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$, respectivamente. Lo que nos indica que existe un probable proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz y los iones de Holmio.

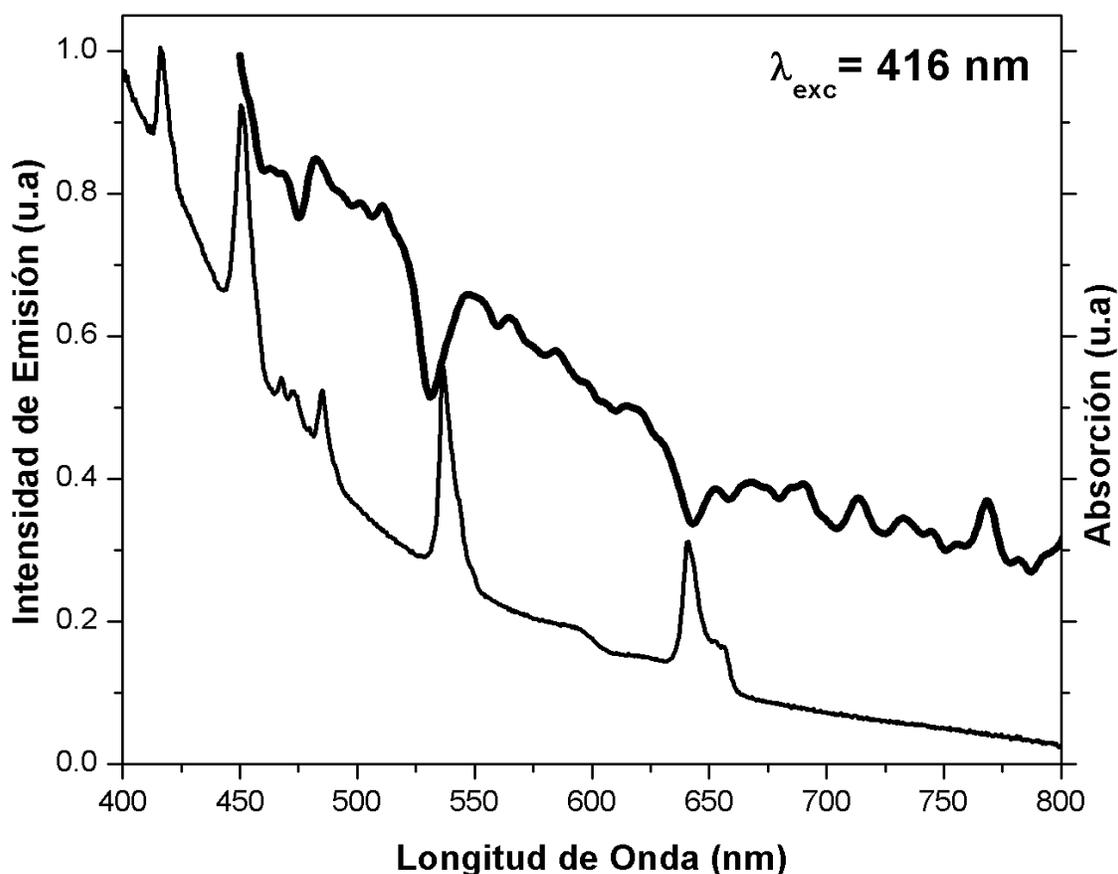


Figura 4.28 Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 416 nm.

4.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

El estudio de microscopia EDS se realizó con la finalidad de comprobar la composición del monolito y observar la estructura de la superficie de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$. Para realizar este estudio solo se necesita una pequeña parte del monolito. A continuación se presentan los resultados de este estudio.

La Figura 4.29 nos presenta de manera cualitativa una región de la superficie de la muestra, vemos que se trata de una superficie rugosa, pero la mayor parte de la superficie es uniforme.

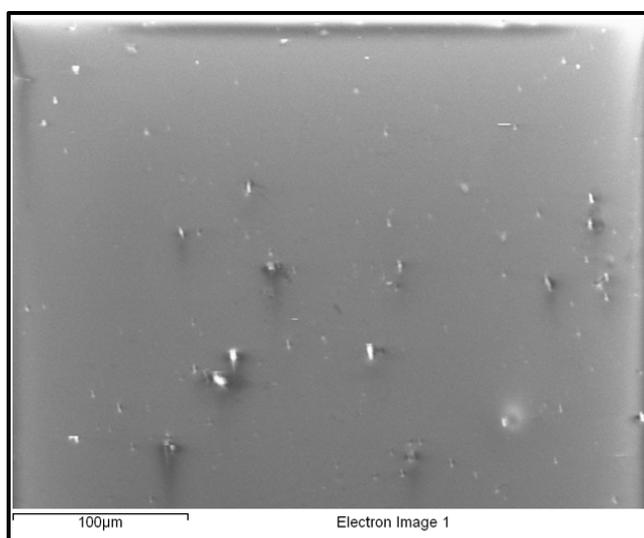


Figura 4.29 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

El espectro de dispersión de energía de rayos X mostrado en la Figura 4.30 fue obtenido a partir de la micrografía mostrada en la Figura 4.29, este diagrama nos confirma la presencia de los siguientes elementos en la muestra C, O, Si, Cl y Ho. En esta muestra encontramos Cloro ya que el compuesto del lantánido utilizado para la elaboración del monolito fue HoCl_3 y además se le agregó HCl como catalizador.

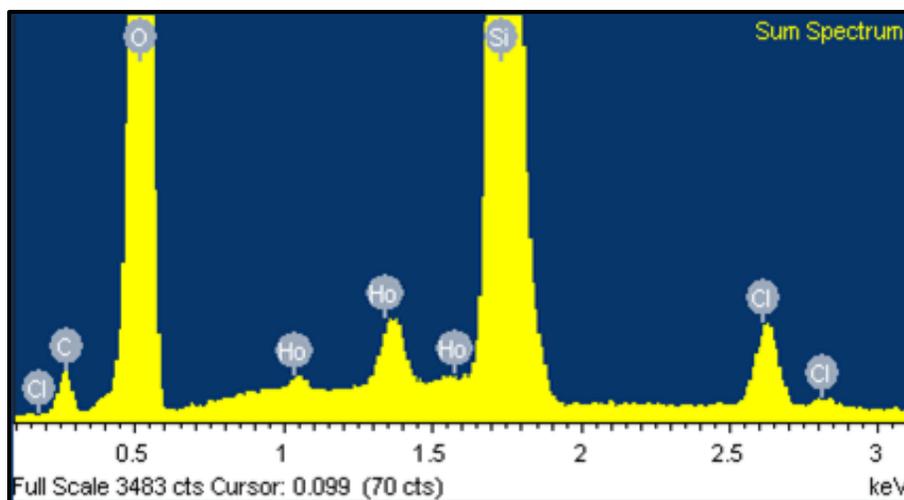


Figura 4.30 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Por otra parte, al identificar los elementos presentes en la muestra, también podemos hacer un estudio cuantitativo para obtener una estadística de las cantidades de cada elemento que constituye la muestra. La Figura 4.31 es una micrografía con las áreas en las cuales se realizó la recolección de datos de la composición para la realización de la estadística. Los datos registrados de este estudio junto con los cálculos del promedio y la desviación estándar de cada elemento presente, se muestran en la Tabla 4.8, estos datos se presentan en términos de porcentaje atómico.

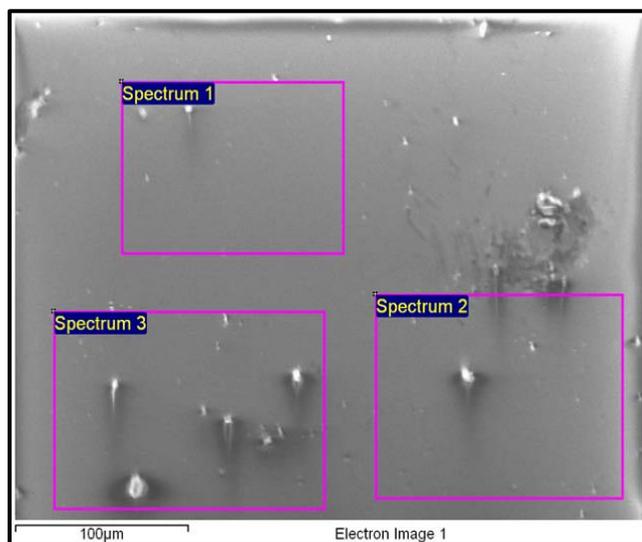


Figura 4.31 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Tabla 4.8 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ en porcentaje atómico.

	C	O	Si	Cl	Ho	Total
Spectrum 1	8.07	71.74	18.66	0.69	0.84	100
Spectrum 2	8.63	71.33	18.49	0.73	0.82	100
Spectrum 3	8.84	71.36	18.26	0.72	0.82	100
Promedio	8.51	71.48	18.47	0.71	0.83	100
Desv. Estan.	0.40	0.23	0.20	0.02	0.01	

Después de los cálculos realizados para obtener el promedio y la desviación estándar de la concentración, tenemos que la muestra se compone de Carbono (C) con 8.51 ± 0.40 , de Oxígeno (O) con 71.48 ± 0.23 , de Silicio (Si) con 18.47 ± 0.20 , Cloro (Cl) 0.71 ± 0.02 y de Holmio (Ho) con 0.83 ± 0.01 , todas en términos de porcentaje atómico. Vemos que tenemos una concentración baja de Holmio, comparada con los demás elementos presentes en la muestra.

Por otro lado, también se obtuvieron imágenes de mapeo de todos los elementos presentes en la muestra, la Figura 4.32 nos muestra dichas imágenes que de manera cualitativa nos proporciona la distribución de todos los elementos, vemos que dicha distribución es uniforme. Nos enfocamos en la imagen (e) de la Figura 4.32, ya que nuestro estudio se centra en el ion lantánido, esta figura nos muestra que la distribución de Holmio es uniforme sobre la superficie de la muestra.

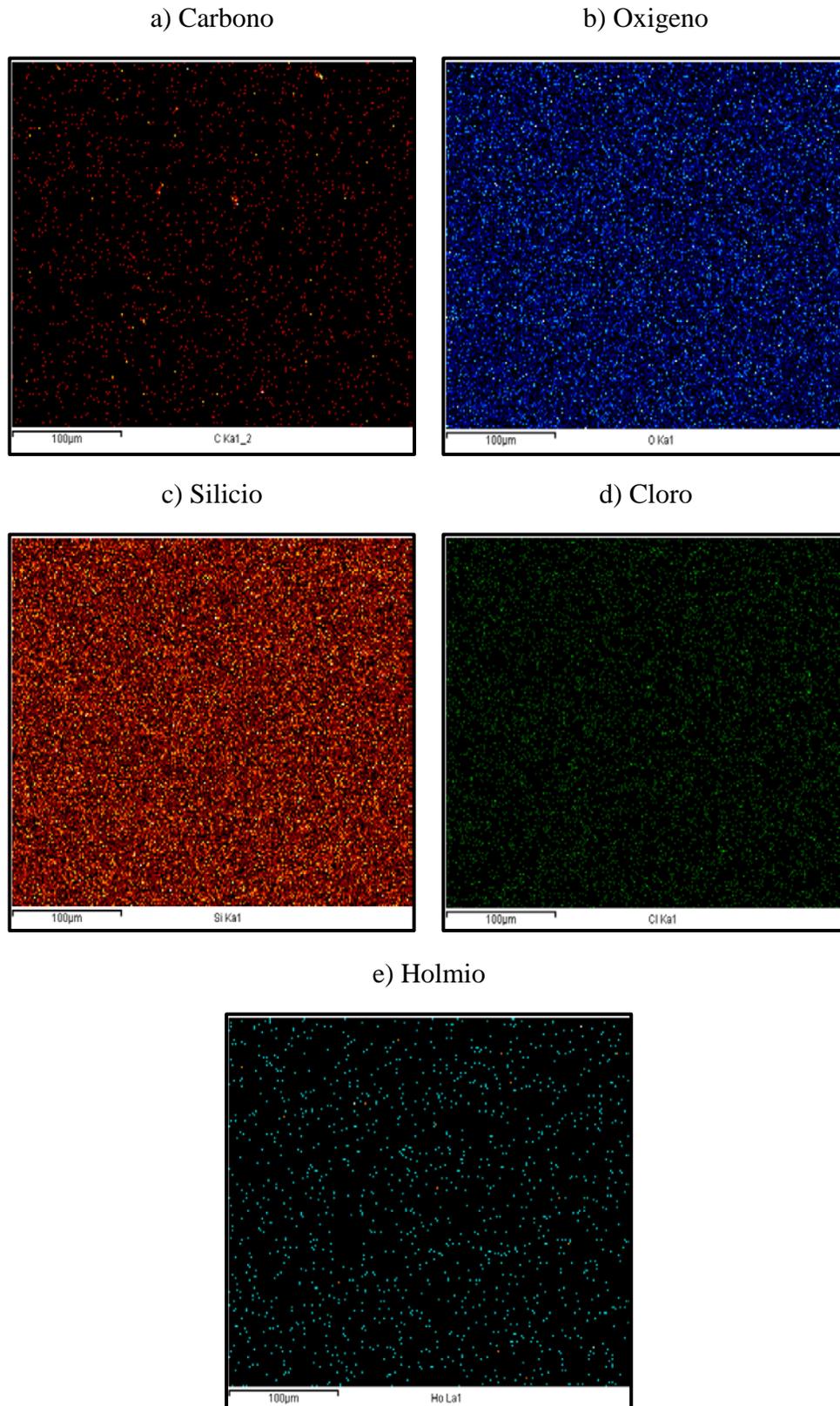


Figura 4.32 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

4.4 Propiedades espectroscópicas de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

Los espectros de absorción y fluorescencia del praseodimio trivalente han sido estudiados en distintos materiales tales como: soluciones acuosas^{126,127}, cristales¹²⁸, fibras de vidrio^{129,130} y en distintos tipos de vidrios y cerámicos^{131, 132, 133}.

El ion lantánido Pr^{3+} como dopante en matrices amorfas y cristalinas se usa principalmente para la aplicación en el desarrollo de fósforos de luz blanca ya este ion trivalente tiene emisiones en las longitudes de onda del espectro electromagnético visible, principalmente en la región del rojo, también tiene emisiones en el rango del infrarrojo.

La Figura 4.33 presenta la fotografía de la muestra de SiO_2 con Pr^{3+} es un monolito que a la vista no es transparente, tiene un color amarillo y con pocas imperfecciones en la superficie.



Figura 4.20 Fotografía del monolito de SiO_2 con Pr^{3+} .

Cabe mencionar que parte de la información mostrada en esta sección, fue presentada en el congreso, “7º Congreso Internacional de Ingeniería Física”, del 24 al 28 de Noviembre de 2014, UAM Azcapotzalco, Distrito Federal; adicionalmente se publicó el artículo en extenso en las memorias de dicho congreso, (Apéndice B).

¹²⁶ W. T Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **42**, 11, (1965), pp. 3797-3806

¹²⁷ W. T Carnall, *et al*, J. Chem. Phys., **49**, 10, (1968), pp. 4424-4442

¹²⁸ Y. Fu, *et al*, J. Lumin., **124**, (2007), pp. 370-374

¹²⁹ L. H. Acioli, *et al*, Phys. Rev. B, **54**, 13, (1996), pp. 9126-9130.

¹³⁰ A. Remillieux y B. Jacquier, J. Lumin., **68**, (1996), pp.279-289

¹³¹ R. T. Génova, *et al*, J. Alloys Compd., **380**, (2004), pp. 167-172

¹³² Y. Gyu Choi, *et al*, Chem. Phys. Lett., **406**, (2005), pp. 436-440

¹³³ Guojun Gao y Lothar Wondraczek, Opt. Mat. Exp., **3**, 5, (2013), pp. 633-644

4.4.1 Espectros de Absorción.

La Figura 4.34 muestra el espectro de absorción del Pr^{3+} incorporado en una matriz de SiO_2 , en el rango de 400 nm a 800 nm, vemos que el ion dopante se encuentra bien incorporado a la matriz ya que se observan varias bandas angostas, típicas del praseodimio; las cuales están asociadas a las transiciones del estado base $^3\text{H}_4$ a los estados excitados pertenecientes a la configuración $4f^2$. En el recuadro de la figura se muestra una ampliación de la región de 700 nm a 790 nm ya que ahí se encuentra un pico en la longitud de onda de 732 nm que corresponde a la transición $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$. La asignación de los valores de cada transición está hecha de acuerdo a los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica de este ion y a las reglas de selección para las transiciones permitidas para el Praseodimio y en la asignación hecha en la literatura^{134,135} para los estados excitados del Pr^{3+} . Además de que es evidente que la matriz de SiO_2 tiene una absorción intrínseca.

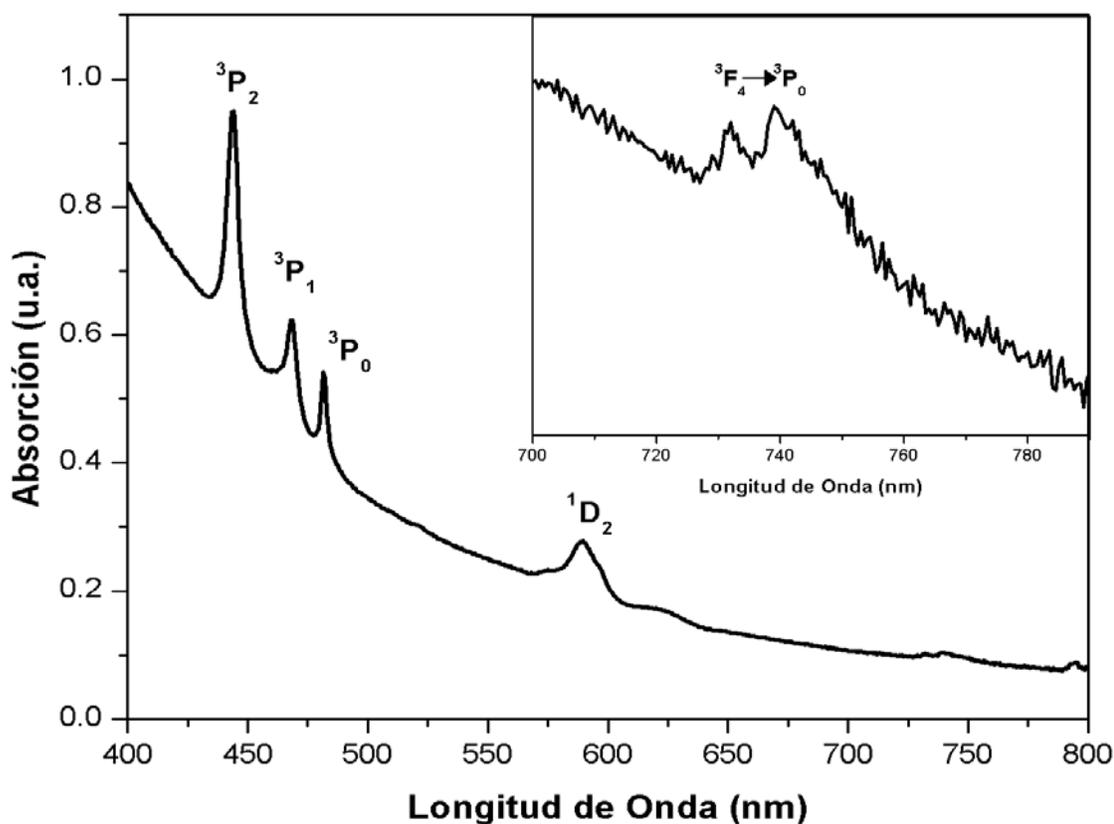


Figura 4.34 Espectro de Absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

¹³⁴ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

¹³⁵ K. Bhargavi, *Vet al*, J. Non-Cryst. Solids, **362**, (2013), pp. 201-206

Del espectro de absorción se puede construir un diagrama parcial de niveles de energía para el Pr^{3+} en una matriz de SiO_2 , el cual se presenta en la Figura 4.35, es parcial puesto que solo se consideran las transiciones que aparecen en el espectro de absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ y en la literatura existen otras transiciones de menor intensidad que son difíciles de asignar en esta muestra.

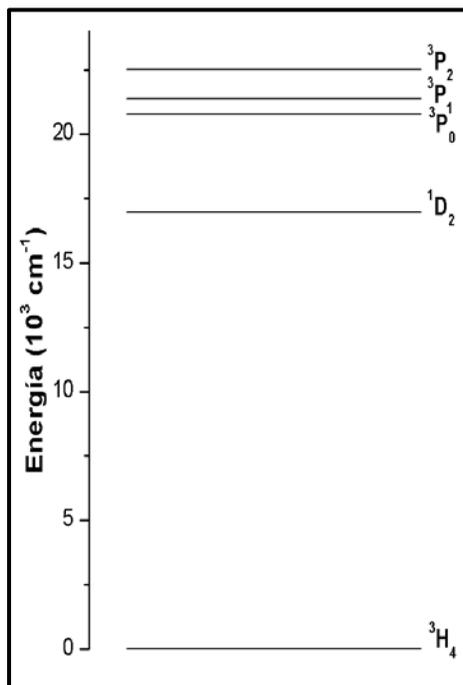


Figura 4.35 Diagrama parcial de niveles de energía del Pr^{3+} en SiO_2 .

En la Figura 4.36 se muestra el ajuste de gaussianas aplicado al espectro de absorción para tener en cuenta las propiedades de los estados excitados que se observan; como en los casos anteriores, este ajuste se realizó con el programa PeakFit versión 4. Esto se hizo para obtener las áreas bajo la curva de cada transición observada del Praseodimio en el espectro de absorción. . El criterio para la descomposición en gaussianas, fue mediante la asignación de las transiciones conocidas del Praseodimio y el ajuste de la banda intrínseca de absorción. Para hacer el cálculo de las áreas bajo la curva, se hizo cambio de variable en el

espectro de absorción a una grafica de coeficiente de absorción contra el número de onda, el coeficiente de absorción esta dado por la Ecuación (3.6), el espesor de la muestra es de $0.222 \text{ cm} \pm 0.001 \text{ cm}$. Con el programa de ajuste se sustrajo la banda intrínseca de la absorción debida a la matriz de SiO_2 para dejar solo las bandas de absorción del ion lantánido.

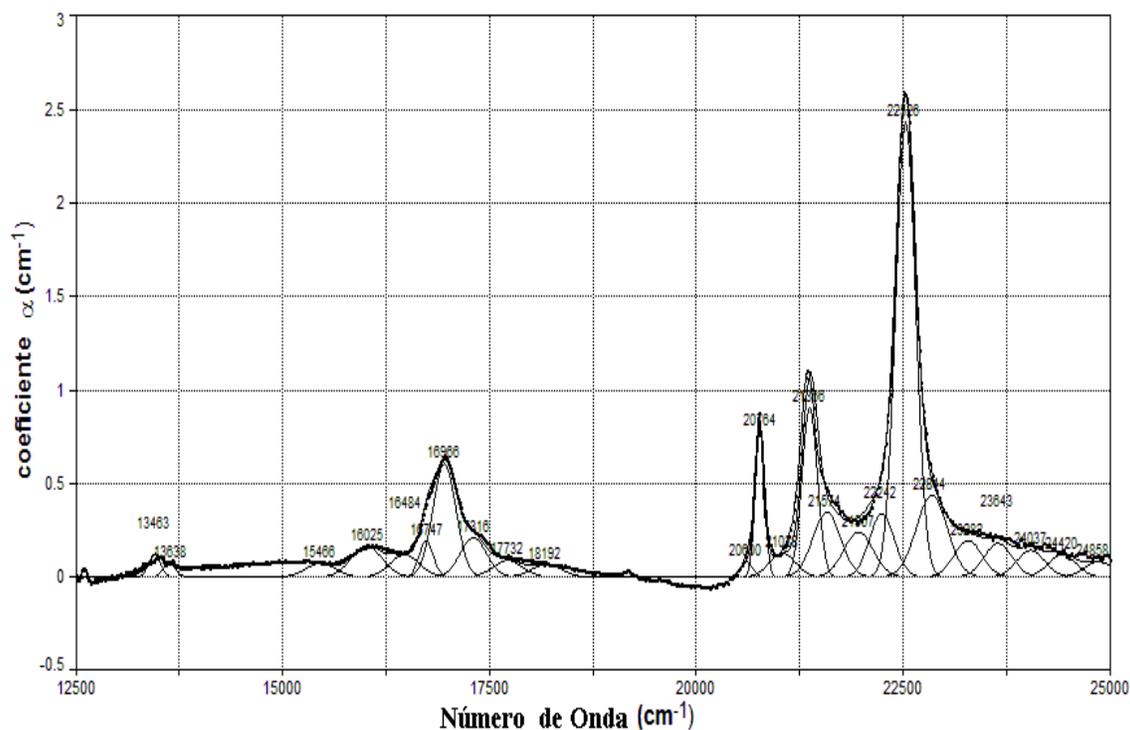


Figura 4.36 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO_2 con Pr^{3+} .

En la Tabla 4.9 se muestran las transiciones encontradas en el espectro de absorción desde el estado base $^3\text{H}_4$ a los diferentes estados excitados, también se presenta el área bajo la curva calculada mediante el ajuste de gaussianas, estos datos son comparados con los datos reportados en la literatura^{136,137}.

Como ya se menciona, la probabilidad de transición es proporcional a la energía por unidad de área, por lo que las áreas bajo la curva calculadas en el ajuste de gaussianas son

¹³⁶ K. Binnemans, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **238**, (1998), pp. 11-29

¹³⁷ K. Bhargavi, *Vet al*, J. Non-Cryst. Solids, **362**, (2013), pp. 201-206

proporcionales a dicha probabilidad de transición. De la Tabla 4.9 observamos que la transición ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ es la que tiene mayor área y por lo tanto es la transición más probable, para el caso del praseodimio.

Tabla 4.9 Transiciones características de Pr^{3+} en SiO_2 desde el estado base 3H_4 a los diferentes estados excitados, con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})	Área	% Área
3P_2	444	22523	445	22470	737.05	28.30
3P_1	468	21368	469	21300	211.13	8.11
3P_0	481	20768	481	20780	109.78	4.21
1D_2	598	16964	591	16910	211.01	8.10

4.4.2 Espectros de Fotoluminiscencia.

Las longitudes de onda de la luz de excitación usadas para esta muestra fueron 225 nm, 240 nm.

La Figura 4.37 presenta el espectro de emisión característico, en el rango de 340 nm a 800 nm, obtenido con la longitud de onda de excitación de $\lambda_{exc} = 225$ nm. Se observa que la emisión consiste en una banda ancha con estructura, en la cual se identifican las emisiones características del praseodimio, algunas parten desde el estado excitado al estado base y otras son transiciones entre estados excitados. La asignación de los valores para cada transición está hecha de acuerdo a los números cuánticos correspondientes a la configuración electrónica de este ion y a las reglas de selección para las transiciones

permitidas mencionadas en el Capítulo 1, también en la asignación hecha en la literatura^{138,139,140} para las transiciones de Pr^{3+} .

Observando la gráfica de emisión vemos que cuando excitamos en 225 nm la mayoría de las líneas de emisión del Praseodimio se encuentran en la región roja e infrarroja del espectro electromagnético. También vemos que aparece un pico alrededor de los 425 nm asociado a la transición $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ la cual discutiremos más adelante.

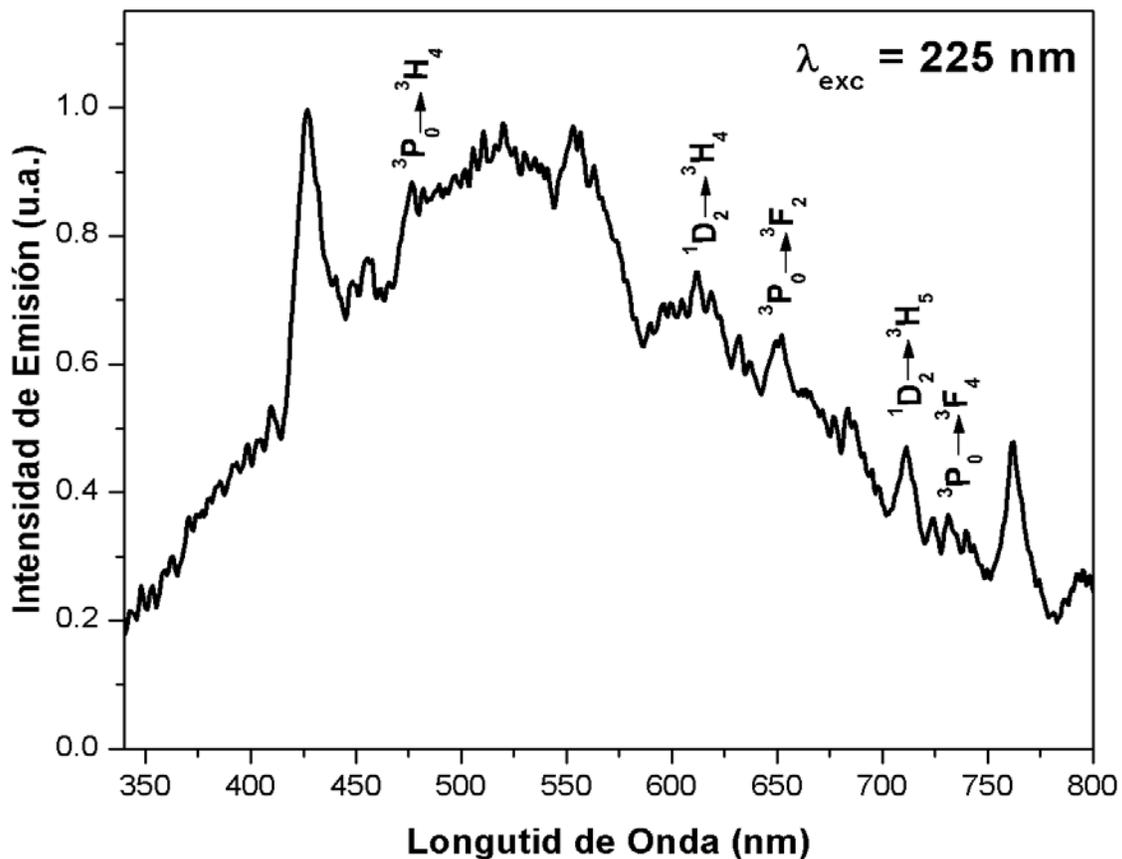


Figura 4.37 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ excitando en 225 nm.

¹³⁸ J. J. Velázquez, A. C. Yanes, J. del Castillo, J. Méndez-Ramos, V. D. Rodríguez, J. Non-Cryst. Solids, **356**, (2010), pp.1349-1353

¹³⁹ C. E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut, Mater., **33**, (2011), pp. 1770-1774

¹⁴⁰ Guojun Gao y Lothar Wondraczek, Opt. Mat. Exp., **3**, 5, (2013), pp. 633-644

Construimos el diagrama de niveles de energía para el Pr^{3+} incorporado en una matriz de SiO_2 , característico para esta longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 225 \text{ nm}$, el cual es mostrado en la Figura 4.38, donde la flecha hacia arriba representa la longitud de onda que se utilizó para excitar la muestra, esta longitud de onda está asociada al estado $^1\text{S}_0$, las flechas punteadas hacia abajo muestran los mecanismos de des-excitación no radiativos y las flechas continuas hacia abajo muestran las transiciones radiativas, las cuales nos dan las líneas de emisión observadas en el espectro.

Las transiciones observadas en el espectro de emisión excitando en la longitud de onda de 225 nm, se resumen en la Tabla 4.10 se presenta la transición asignada a cada longitud de onda y estos datos son contrastados con los datos reportados en la literatura^{141,142,143}.

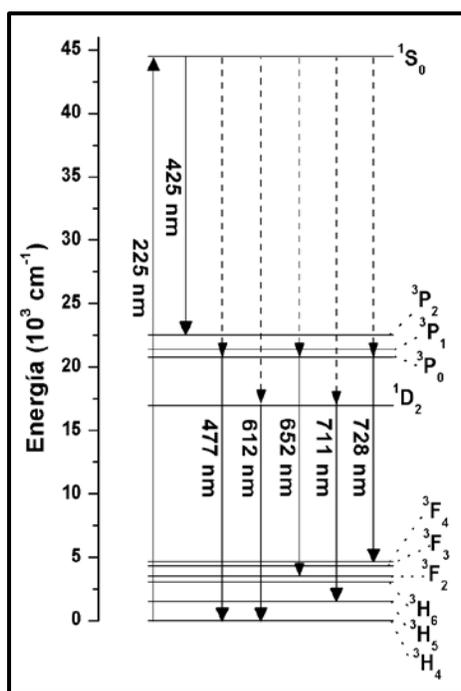


Figura 4.38 Diagrama de niveles de energía del Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 225 nm.

¹⁴¹ J. J. Velázquez, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **356**, (2010), pp.1349-1353

¹⁴² C. E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut, . Mater., **33**, (2011), pp. 1770-1774

¹⁴³ GuojunGao y LotharWondraczek, Opt. Mat. Exp., **3**, 5, (2013), pp. 633-644

Tabla 4.10 Transiciones de emisión características de Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 225 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	477	20964	482	20747
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	612	16340	610	16393
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	652	15337	650	15385
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	711	14065	705	14184
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	728	13736	725	13798

En la Figura 4.39 se muestra el espectro de emisión característico, de la muestra de SiO_2 con Pr^{3+} , en el rango de 270 nm a 800 nm, obtenido con la longitud de onda de excitación de $\lambda_{exc} = 240$ nm. Se observa que la emisión consiste en una banda ancha con estructura, en la cual se identifican las emisiones características del Praseodimio, algunas van del estado excitado al estado base y otras son transiciones entre estados excitados. La asignación de los valores de cada transición está basada en la asignación hecha en los artículos mencionados anteriormente. Al excitar en esta longitud de onda el pico que se encontraba alrededor de los 425 nm da lugar a una reabsorción, lo cual se discutirá más adelante. Para esta longitud de onda no se realizó el diagrama de niveles de energía, ya que es muy parecido al diagrama de niveles cuando se excita en 225 nm.

Las transiciones encontradas en esta longitud de onda de emisión se presentan en la Tabla 4.11, con la respectiva comparación de los datos reportados en la literatura^{144,145,146}.

¹⁴⁴ J. J. Velázquez, *et al*, J. Non-Cryst. Solids, **356**, (2010), pp.1349-1353

¹⁴⁵ C. E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut, . Mater., **33**, (2011), pp. 1770-1774

¹⁴⁶ GuojunGao y LotharWondraczek, Opt. Mat. Exp., **3**, 5, (2013), pp. 633-644

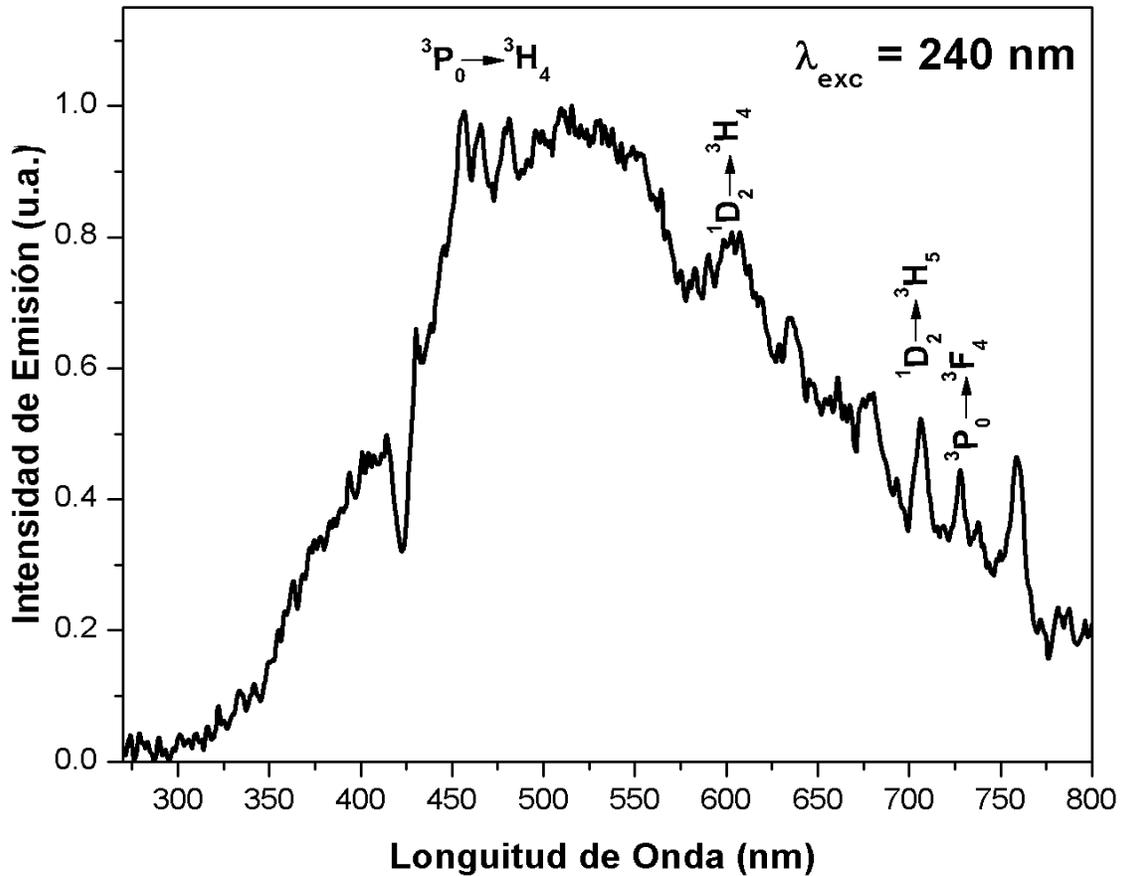


Figura 4.39 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ excitando en 240 nm.

Tabla 4.11 Transiciones de emisión características de Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Transición	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Reportada (cm^{-1})
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	477	20964	482	20747
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	612	16340	610	16393
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	711	14065	705	14184
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	728	13736	725	13798

Con el fin de entender el fenómeno que se presenta con el pico ubicado en la longitud de onda de 425 nm, el cual está asociado a la transición $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ comparamos los espectros de emisión, cuando excitamos en 225 nm y 240 nm, esto se presenta en la Figura 4.40. La línea más intensa es el espectro de emisión cuando se excita en la longitud de onda de 225 nm, mientras que la línea de color más claro es el espectro de emisión en la longitud de onda de 240 nm. Notamos que dependiendo de la longitud de onda con la que se excita, el Pr^{3+} puede reabsorber fotones emitidos por la matriz o puede generar una transición del ion. Esto se debe a que existe una transferencia de radiación efectiva entre la matriz y el ion Pr^{3+} .

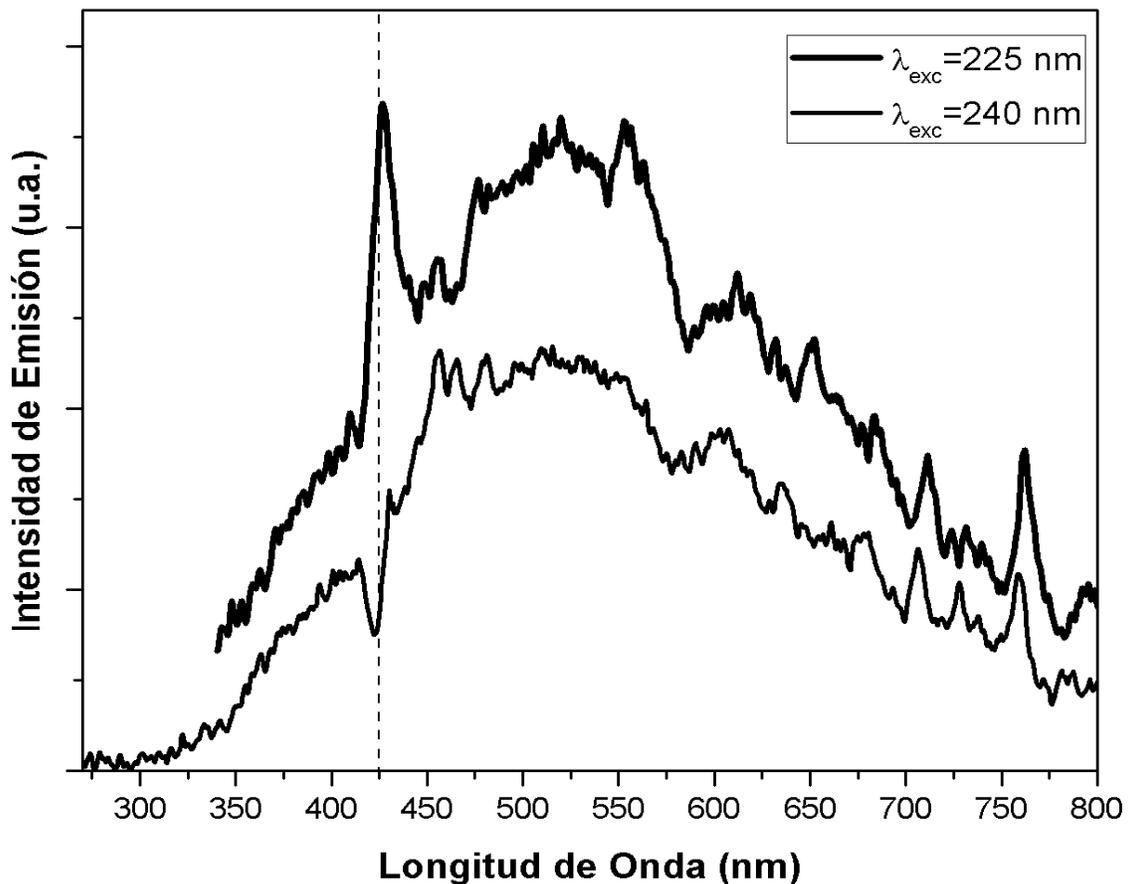


Figura 4.40 Comparación de los espectros de emisión observada al excitar en 225 nm y 240 nm.

4.4.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS.

El estudio de microscopia EDS se realizó con la finalidad de comprobar la composición del monolito y observar la estructura de la superficie de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$. Para realizar este estudio solo se necesita una pequeña parte del monolito. Los resultados de este estudio se presentan a continuación.

La Figura 4.41 nos presenta de manera cualitativa la superficie de un área de la muestra, vemos que se trata de una superficie completamente uniforme, donde no existen fracturas ni bordes.

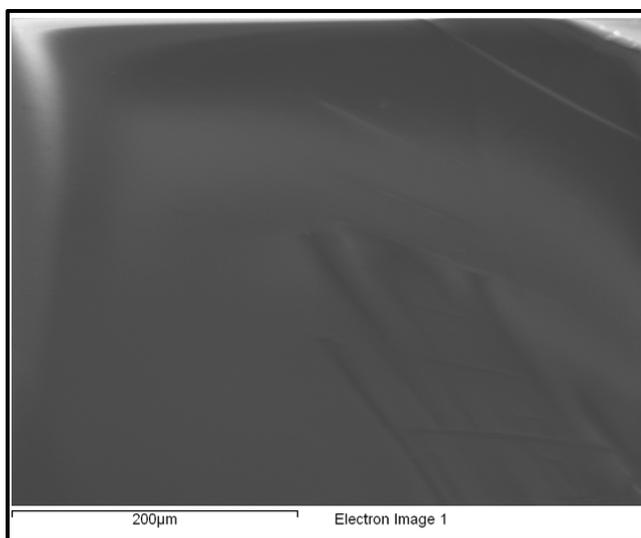


Figura 4.41 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

El espectro de dispersión de energía de rayos X mostrado en la Figura 4.42 fue obtenido a partir de la micrografía mostrada en la Figura 4.41, este diagrama nos confirma la presencia de los siguientes elementos en la muestra C, O, Si, Cl y Pr. En esta muestra la concentración de Cloro es baja puesto que en la elaboración del monolito se utilizó HCl como catalizador.

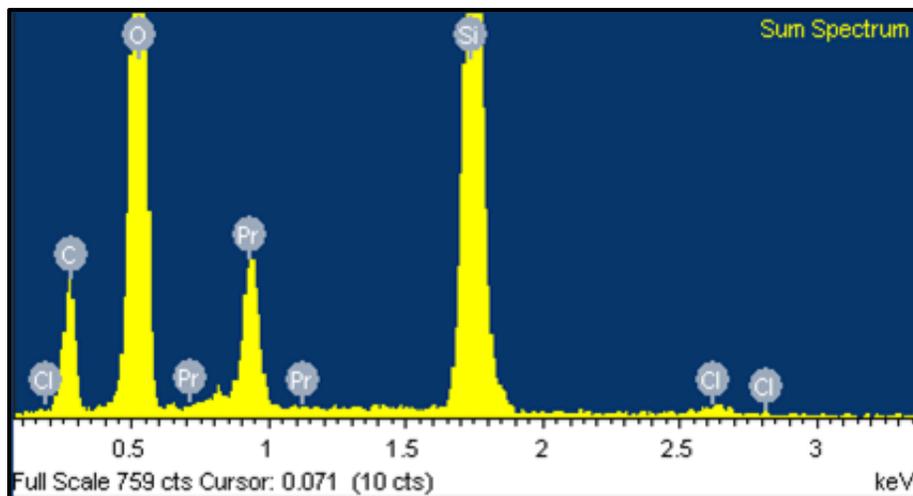


Figura 4.42 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

Por otro lado, al obtener los elementos presentes en la muestra, también podemos hacer un estudio cuantitativo para obtener una estadística de las cantidades de cada elemento que constituye la muestra. La Figura 4.43 es una micrografía con las áreas en las cuales se realizó la recolección de datos de la composición para la realización de la estadística. Los datos registrados de este estudio junto con los cálculos del promedio y la desviación estándar de cada elemento presente, se muestran en la Tabla 4.12, estos datos se presentan en términos de porcentaje atómico.

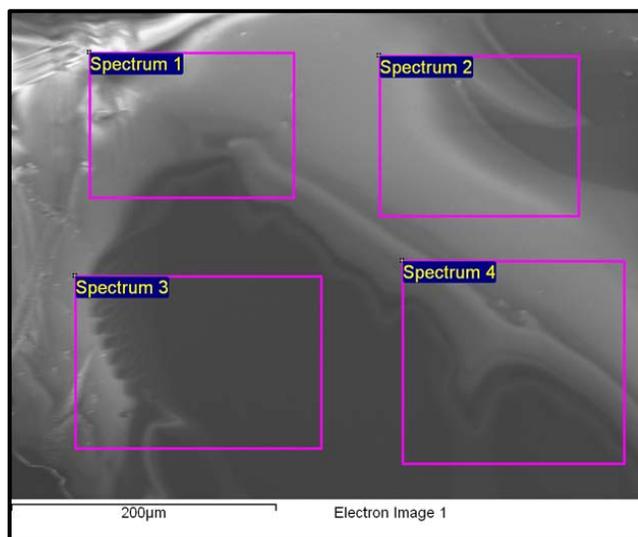


Figura 4.43 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Tabla 4.12 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ en porcentaje atómico.

	C	O	Si	Cl	Pr
Spectrum 1	24.25	65.71	9.86	0.15	0.03
Spectrum 2	13.90	72.47	13.38	0.20	0.05
Spectrum 3	12.85	73.47	13.40	0.22	0.06
Spectrum 4	13.43	72.99	13.31	0.21	0.06
Promedio	16.11	71.16	12.49	0.20	0.05
Desv. Estan.	5.45	3.66	1.75	0.03	0.01

Después de los cálculos realizados del promedio y la desviación estándar para cada uno de los elementos, tenemos que la muestra se compone de Carbono (C) con 16.11 ± 5.45 , de Oxígeno (O) con 71.16 ± 3.66 , de Silicio (Si) con 12.49 ± 1.75 Cloro (Cl) 0.20 ± 0.03 y de Praseodimio (Pr) con 0.05 ± 0.01 , todas en términos de porcentaje atómico, con lo que vemos que tenemos una concentración baja de Praseodimio

Por otro lado, también se obtuvieron imágenes de mapeo de todos los elementos presentes en la muestra, la Figura 4.44 nos muestra dichas imágenes que de manera cualitativa nos proporciona la distribución de todos los elementos, observamos que la distribución de los elementos es uniforme en la parte superior de la superficie de la muestra. Nos enfocamos en la imagen (e) de la Figura 4.44, ya que nuestro estudio se centra en el ion lantánido, en esta figura observamos que la distribución de Praseodimio es desigual porque existe una concentración muy baja en la superficie de la muestra.

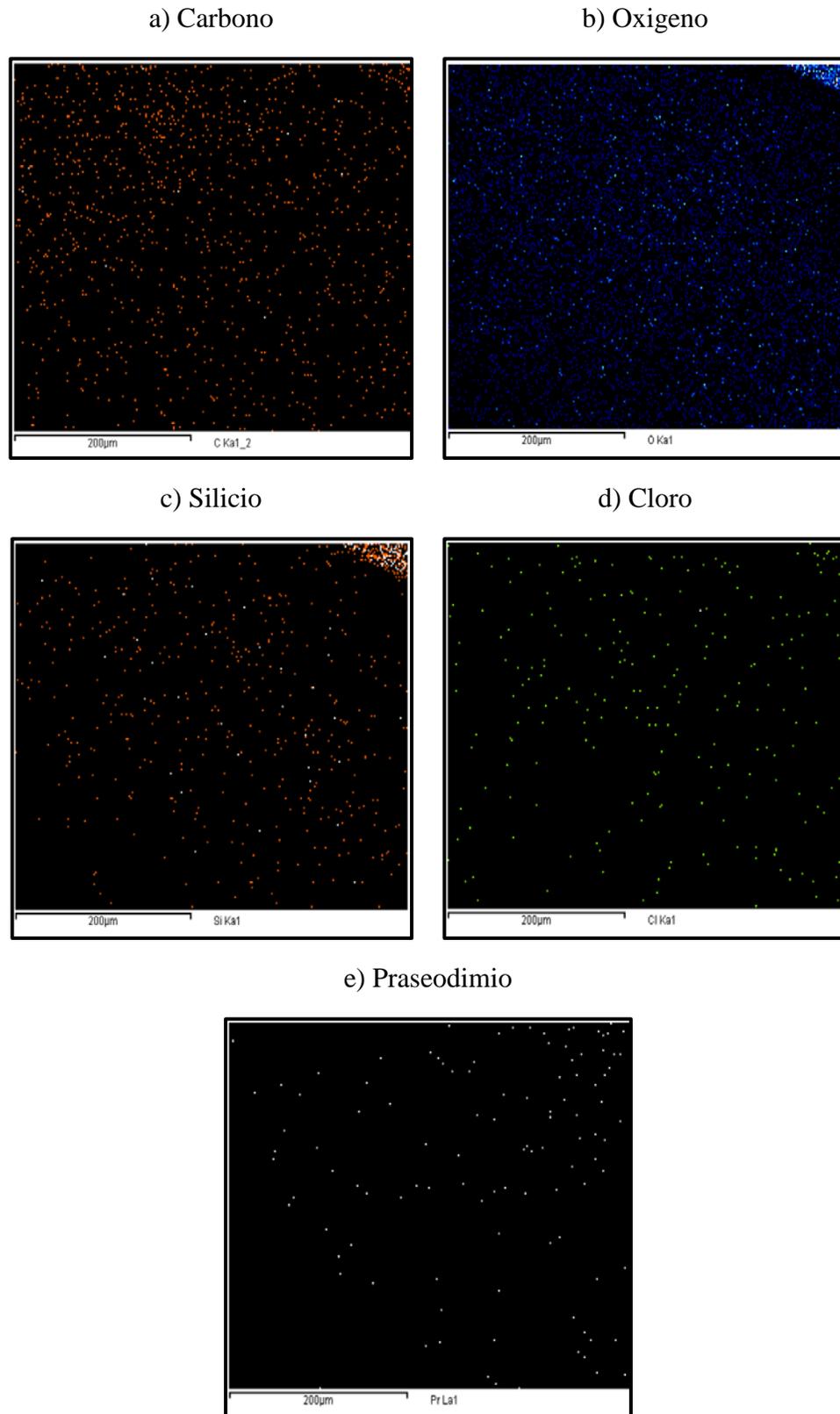


Figura 4.44 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se realizó un estudio sistemático de los iones Er^{3+} , Ho^{3+} y Pr^{3+} en matrices de SiO_2 preparadas por la técnica Sol-Gel, mediante espectroscopia de absorción, luminiscencia y EDS.
- Para cada uno de los iones lantánidos se encontraron las transiciones típicas de absorción en el rango de 400 nm a 800 nm.
- Para la muestra de SiO_2 sin contaminar.
 - Vemos que existe una emisión muy fuerte en la región azul del espectro electromagnético, esto a temperatura ambiente, la cual está asociada a la emisión del compuesto principal del monolito, el TEOS.
- Para la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$
 - Encontramos en el espectro de absorción una banda ancha que se encuentra en la región ultravioleta en el rango 250 nm a 350 nm con una intensidad máxima en 284 nm aproximadamente, la cual está asociada a transiciones permitidas de transferencia de carga.
 - En los espectros de luminiscencia se muestran las líneas de emisión características del Erblio.
 - Para el caso de la emisión en 798 nm se observa un mecanismo de Up-Conversion, el fenómeno es complicado de describir ya que es necesario realizar experimentos con técnicas de luz laser para identificar si el proceso es de dos o de tres fotones.

- Para la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$
 - De los espectros de luminiscencia, obtenemos que las líneas de emisión del Holmio se encuentran, algunas en la región azul-verde, y en su mayoría en la región roja e infrarroja del espectro electromagnético.
 - Excitando en $\lambda_{\text{exc}} = 416 \text{ nm}$ observamos bandas de reabsorción, las cuales se encuentran en las longitudes de onda de 475 nm, 531 nm y 642 nm las cuales están asignadas a las transiciones ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_2$, ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2$, ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_5$, respectivamente.
 - Se encontró que existe una fuerte interacción entre la matriz de SiO_2 y el dopante, lo que nos indica que existe un proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz y los iones de Holmio.

- Para la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$
 - La mayoría de las líneas de emisión del Praseodimio se encuentran en la región roja e infrarroja del espectro electromagnético.
 - Cuando excitamos en la longitud de onda de 225 nm se observa un pico alrededor de los 425 nm el cual es asociado a la transición ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_2$.
 - Cuando excitamos en la longitud de onda de 240 nm existe una reabsorción alrededor de 425 nm.
 - Al incrementar la longitud de onda de excitación, en este material, la transición del Praseodimio se puede reabsorber en la emisión de la matriz o se puede favorecer la transición.
 - Se encontró que existe una transferencia de radiación efectiva entre la matriz y el ion Pr^{3+} .

- Mediante estudios de EDS comprobamos que las muestras tienen incorporados todos los elementos, además de que se encuentran distribuidos de manera uniforme en la superficie de las muestras. Nos damos cuenta que las muestras todavía tienen residuos de los solventes, utilizados en el proceso de preparación.

- Finalmente, los monolitos de SiO₂ dopados con iones lantánidos trivalentes son candidatos adecuados para la generación de luz blanca, por medio de los mecanismos de emisión y algunos por medio del proceso Up-Conversion.

- Como trabajo a futuro, para obtener una mejor caracterización óptica de estas muestras:
 - Se realizaran los cálculos correspondientes para obtener una mejor caracterización de la banda de transferencia de carga encontrada en la muestra con Er³⁺.
 - Se realizaran mediciones con luz laser, para la obtención de la vida media de la luminiscencia, esto para la caracterización del fenómeno de Up-Conversion, esto para obtener una mejor caracterización de este fenómeno en las muestras con Erblio y Holmio.
 - Aplicarles tratamiento térmico a todas las muestras, con la finalidad de eliminar todos los residuos de los solventes productos del proceso de elaboración del material; y caracterizarlas nuevamente, esto, para comparar la respuesta óptica de los materiales antes y después de calcinarlos y ver si se obtiene una mejor respuesta óptica.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, M. Mazzera, E. Beregi, I. Földvári, *Condens. Matter*, **17**, (2005), pp. 6245-6255
- A. Florez, S. L. Oliveira, M. Flórez., L. A. Gómez, L. A. O. Nunes, *J. Alloys Compd.*, **418**, (2006), pp. 238-242
- A. J. Garrett-Reed, D. C. Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publishers, 2003
- A. N. Trukhin, *Phys. Status Solidi (b)*, **98**, (1980), p. 541
- A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall, Londres, 2a. ed., 1988
- A. Remillieux y B. Jacquier, *J. Lumin.*, **68**, (1996), pp.279-289
- A. Requena y J. Zúñiga, *Espetroscopía*, Pearson-Prentice Hall, Madrid, 1a. ed., 2004
- B. Di Bartolo, *Optical Interactions in Solids*, Wordl Scientific, USA, 2a. ed., 2010
- B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, USA, 1a. ed., 1965
- Bradley D. C., Mehrotra R. C., Gaur D. P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
- C. Clifford y J. H. Schulman, *Luminiscence in Solid*, vol. 5, Academic Press, Solid State Physics
- C. E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut, . *Mater.*, **33**, (2011), pp. 1770-1774
- C. P. Poole Jr. y F. J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, España, 2007

- C. Velásquez Ordoñez, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, Diciembre (2004)
- D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson-Prentice Hall, USA, 2a. ed., 2005
- G. H. Dike, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley & Sons, USA, 1a. ed., 1968
- Guanying Chen, Hailong Qiu, Paras N. Prasad and Xiaoyuan Chen, *Chem. Rev.*, **114**, (2014), pp. 5161-5214
- Guojun Gao y Lothar Wondraczek, *Opt. Mat. Exp.*, **3**, 5, (2013), pp. 633-644
- H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, USA, 2a. ed., 1980
- I. Földvári, A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, R. Sosa F., A. Muñoz F., L. A. Kappers, A. Watterich, *Opt. Mater.*, **29**, (2007), 688-696
- J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, USA, 3a. ed., 1999
- J. García M., M. A. Mondragón, C. Tellez S., A. Campero, V. M. Castaño, *Mat. Chem. and Phy.*, **41**, (1995), pp. 15-17
- J. J. Ebelmen, *Ann.*, **57**, 331, (1846)
- J. J. Velázquez, A. C. Yanes, J. del Castillo, J. Méndez-Ramos, V. D. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, (2010), pp.1349-1353
- J. Wen y G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **8**, 1667-1681, (1996)
- Jorgensen, *Molecular Phys.*, **2**, (1959), p. 309
- K. Bhargavi, V. Sudaran, M. G. Brik, M. Sudara Rao, Y. Gandhi, P. Nageswara Rao, N. Veeraiyah, *J. Non-Cryst. Solids*, **362**, (2013), pp. 201-206
- K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görrler-Walrand, J. L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids*, **238**, (1998), pp. 11-29
- L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, UNAM-FCE, México, 2a. ed., 2012
- L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, Cid B. Araújo, C. N. Ironside, *Phys. Rev. B*, **54**, 13, (1996), pp. 9126-9130.
- L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw.Hill, Nueva York, 3a. ed., 1968
- M. Bettinelli, F. S. ermeneux, R. Moncorgé, E Cavalli, *J. Phys. Condens Matter*, **10**, (1998), pp. 8207-8215

- M. Martini and F. Pio, *Helv. Phys. Acta*, **62**, (1989), p. 720
- Pankaj Dutta, S. Rai, *Optik*, **122**, (2011), pp. 858-863
- R. Reisfeld, *Optical Materials*, 16, 1-7, (2001)
- R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (4), 145-146, (1956)
- R. Sosa, I. Földvári, A. Watterich, A. Muñoz, R. S. Maillard, G. Kugel, *J. Lumin.*, **111**, (2005), pp. 25-35
- R. Sosa, M. Flores, R. Rodriguez T., J. Hernández, A. Muñoz, *J. Lumin.*, **93**, (2001), pp. 327-332
- R. T. Génova, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, F. Lahoz, A. D. Lozano-Gorrín, P. Nuñez, J. González-Platas, V. Lavín, *J. Alloys Compd.*, **380**, (2004), pp. 167-172
- S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1a. ed., 1978
- S. Miszczak, B. Pietrzyk, *Adv. In Mat. Sc.*, 2(4), 42-48, (2003)
- Tae Hoon Lee and Jong Heo, *Phys. Rev. B*, **73**, (2006), p.144201
- W. T Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, **42**, 11, (1965), pp. 3797-3806
- W. T Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 10, (1968), pp. 4424-4442
- W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 10, (1968), pp. 4412-4423
- X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons, *J. Lumin.*, **115**, (2005), pp. 131-137
- Y. Fu, G. Zhang, Z. Qi, W. Wu, C. Shi, *J. Lumin.*, **124**, (2007), pp. 370-374
- Y. Gyu Choi, J. Hyun Baik, J. Heo, *Chem. Phys. Lett.*, **406**, (2005), pp. 436-440
- Yinhua Han, Jun Li, Hongjie Zhang, *Mater. Lett.*, **54**, (2002), pp. 389-396
- Z. A. C. Schnepf, R. Gonzalez-McQuire, S. Mann, *Adv. Mater.*, **18**, 1869-1872, (2006)
- Zhang Quin-Yuan, Yang Gang-Feng, Jiang Zhong-Hong, W. X. Que, *Chin. Phys. Lett.*, **23**, 4, (2006), pp.852-855
- <http://cbi.izt.uam.mx/investigacion/infraestructura/microscopia-electronica.php> (Consultado el 5 diciembre 2014).

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras Capitulo 1

Figura 1.1 Modelo de Einstein para un sistema de dos niveles.

Figura 1.2 Diagrama Configuracional que representa los procesos de absorción y emisión que se observan en sólidos.

Figura 1.3 Sistema de dos niveles que se emplea para describir la absorción de radiación electromagnética por un sólido.

Figura 1.4 Sistema de tres niveles que se emplea para describir la emisión de radiación electromagnética por un sólido

Figuras Capitulo 2

Figura 2.1 Diagrama de niveles de energía para los iones de lantánidos trivalentes.

Figura 2.2 Desdoblamiento de los niveles de energía por las diversas interacciones ión-matriz.

Tablas Capitulo 2

Tabla 2.1 Configuración electrónica de los átomos e iones lantánidos.

Figuras Capítulo 3

Figura 3.1. Rutas del proceso Sol-Gel para obtener diferentes presentaciones de materiales.

Figura 3.2 Diagrama del proceso óptico definido por la ley de Beer-Lambert.

Figura 3.3 Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Cary 5E UV/VIS/NIR.

Figura 3.4 Diagrama del sistema óptico del fluorómetro Pelkin-Elmer 650-10s.

Figura 3.5 Esquema del principio de excitación.

Figura 3.6 Sistema de doble deflexión de un microscopio electrónico de barrido.

Tablas Capítulo 3

Tabla 3.1 Cantidades de los compuestos para la elaboración de cada muestra.

Figuras Capítulo 4

Figura 4.1 Fotografía del monolito de SiO₂ Puro.

Figura 4.2 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂ Puro excitando en 240 nm, con su respectivo Espectro de Absorción.

Figura 4.3 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂ Puro y de TEOS en solución, excitando en 365 nm

Figura 4.4 Fotografía del monolito de SiO₂ con Er³⁺.

Figura 4.5 Espectro de Absorción del monolito de SiO₂:Er³⁺.

Figura 4.6 Diagrama parcial de niveles de energía del Er³⁺ en SiO₂.

Figura 4.7 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO₂ con Er³⁺.

Figura 4.8 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂:Er³⁺ excitando en 280 nm.

Figura 4.9 Diagrama de niveles de energía del Er³⁺ en SiO₂ excitando en 280 nm.

Figura 4.10 Espectro de Emisión del monolito de SiO₂:Er³⁺ excitando en 798 nm.

Figura 4.11 Diagrama de niveles de energía del Er³⁺ en SiO₂ excitando en 798 nm.

Figura 4.12 Principales mecanismos de Up-Conversion.

Figura 4.13 Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 280 nm

Figura 4.14 Espectro de excitación del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ en la longitud de onda de emisión de 533 nm.

Figura 4.15 Espectro de excitación del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ en la longitud de onda de emisión de 800 nm.

Figura 4.16 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Figura 4.17 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Figura 4.18 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Figura 4.19 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Figura 4.20 Fotografía del monolito de SiO_2 con Ho^{3+} .

Figura 4.21 Espectro de Absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.22 Diagrama parcial de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 .

Figura 4.23 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO_2 con Ho^{3+} .

Figura 4.24 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ excitando en 240 nm.

Figura 4.25 Diagrama de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Figura 4.26 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ excitando en 416 nm.

Figura 4.27 Diagrama de niveles de energía del Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 416 nm.

Figura 4.28 Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 416 nm

Figura 4.29 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.30 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.31 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Figura 4.32 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.33 Fotografía del monolito de SiO_2 con Pr^{3+} .

Figura 4.34 Espectro de Absorción del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$.

Figura 4.35 Diagrama parcial de niveles de energía del Pr^{3+} en SiO_2 .

Figura 4.36 Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del SiO_2 con Pr^{3+} .

Figura 4.37 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ excitando en 225 nm.

Figura 4.38 Diagrama de niveles de energía del Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 225 nm.

Figura 4.39 Espectro de Emisión del monolito de $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ excitando en 240 nm.

Figura 4.40 Comparación de los espectros de emisión observada al excitar en 225 nm y 240 nm.

Figura 4.41 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.42 Espectro de energía de dispersión de rayos X para el monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Figura 4.43 Micrografía EDS del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ con las áreas donde se realizó la recolección de datos.

Figura 4.44 Imágenes de mapeo para la muestra $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$.

Tablas Capitulo 4

Tabla 4.1 Transiciones características de Er^{3+} en SiO_2 con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Tabla 4.2 Transiciones de emisión características de Er^{3+} en SiO_2 excitando en 280 nm.

Tabla 4.3 Transiciones de emisión características de Er^{3+} en SiO_2 excitando en 798 nm.

Tabla 4.4 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ en porcentaje atómico.

Tabla 4.5 Transiciones características de Ho^{3+} en SiO_2 con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Tabla 4.6 Transiciones de emisión características de Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Tabla 4.7 Transiciones de emisión características de Ho^{3+} en SiO_2 excitando en 416 nm.

Tabla 4.8 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Ho}^{3+}$ en porcentaje atómico.

Tabla 4.9 Transiciones características de Pr^{3+} en SiO_2 con el área bajo la curva en cada banda de absorción.

Tabla 4.10 Transiciones de emisión características de Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 225 nm.

Tabla 4.11 Transiciones de emisión características de Pr^{3+} en SiO_2 excitando en 240 nm.

Tabla 4.12 Estadística de la composición del monolito $\text{SiO}_2:\text{Pr}^{3+}$ en porcentaje atómico.

APENDICE A

Parte de la información mostrada en el Capítulo 4, Sección 4.3, sobre el ion Ho^{3+} en la matriz de SiO_2 , fue presentada en un congreso internacional, obteniendo muy buena aceptación del trabajo.

Congreso: “VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”.

Lugar y Fecha: Ensenada Baja California, del 6 al 10 de Octubre de 2014.

Título del trabajo presentado: “Study by spectroscopic and EDS technics of Ho^{3+} doping SiO_2 matrix by sol-gel method”

En este congreso se presentó un poster, el cual se muestra en la figura, al igual que la constancia obtenida.



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

The Conference Organizing Committee certifies that

M. Gómez-Miranda, C. Velázquez Ordoñez, A. Arrieta
Castañeda, R. Sosa Fonseca

presented the following poster contribution

97- CHM

"Study by spectroscopic and EDS technics of Ho^{3+} doping
 SiO_2 matrix by sol-gel method"



Dra. Claudia Mendoza Barrera
President SMCTSM



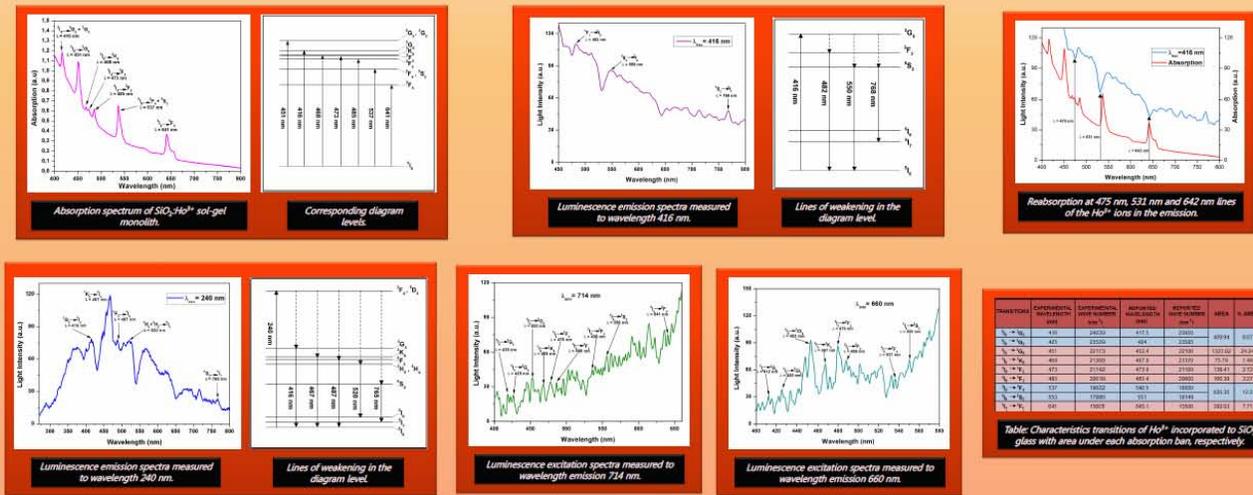
STUDY BY SPECTROSCOPIC AND EDS TECHNIQS OF HO³⁺ DOPING SiO₂ MATRIX BY SOL-GEL METHOD



M. Gómez-Miranda¹, C. Velázquez Ordoñez², A. Arrieta Castañeda¹ and R. Sosa Fonseca¹
 1 Physics Department, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa. P. O. Box 55-534, 09340 México, D. F.
 2 Research Center of Nanoscience and Nanotechnology at Universidad de Guadalajara-Valles.
 marisol.gomez.miranda@gmail.com; celsovo7@hotmail.com; almamiraya@gmail.com; rebe@xanum.uam.mx

Abstract

In last few years the development of laser technology increase the rare earth application's in several host matrixes, particularly in SiO₂ glasses. In that sense this work present a study of Ho³⁺ ion incorporated in SiO₂ glass by sol-gel method. The characterization of this ion was investigated by absorption, emission and excitation, respectively. Absorption spectrum shows several typical lines of Ho³⁺ and this was corroborated by the excitation spectra, too. The absorption data was used to make the diagram levels corresponding to SiO₂-Ho³⁺. It is adjusted the absorption spectrum data with a deconvolution method in Gaussian bands to find the areas under the curve, for a qualitative analysis of the relative intensities each transition. The emission spectra were taken at 240 nm and 416 nm of excitation wavelength and it is observed that there are reabsorption at 475 nm, 531 nm and 642 nm lines of the Ho³⁺ ions in the emission host, that means that some kind of host-ion optical interactions exists. The optical properties was measured at room temperature in fresh samples without any annealing treatment but the optical properties of Ho³⁺ are strongly dependents of host material, the concentration and of the thermal treatment. In order to obtain more information we get EDS analysis to confirm the composition in our samples.

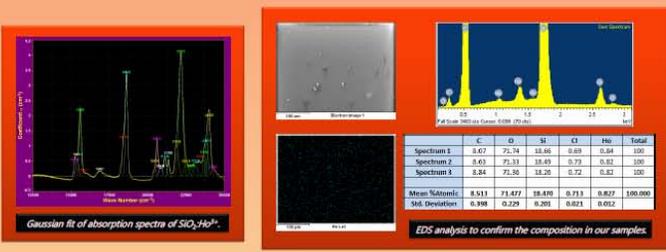


Analysis and Conclusions.

In this work it is characterized the SiO₂-Ho³⁺ material by spectroscopy technics. It was possible to make the typical diagram levels of Ho³⁺ ions from absorption spectrum and correlated with the photoluminescence spectra. It is observed emission bands of Ho³⁺ ion, exciting at 240 nm like, ⁵G₅ → ⁵I₈, ⁵K₈ → ⁵I₈, ⁵F₅ → ⁵I₈, ³H₅ + ³H₆ → ⁵I₈, ⁶S₂ → ⁵I₈, with intrinsic emission of SiO₂ matrix. However reabsorption bands at ⁵I₈ → ⁵F₃, ⁵I₈ → ⁵F₄, ⁵I₈ → ⁵F₅, it is observed, too. It means that exist a strong interaction between the SiO₂ matrix and the dopant Ho³⁺ ions.

It is important to say here that any annealing treatment is made to the samples, for that, it is possible that exists something of organic material in our samples. Which suggest that there is some kind of quenching luminescence or that the Ho³⁺ emission efficiency decreases.

On the other hand, numeric results by deconvolution method give us the rate proportion of probability in absorption transitions of Ho³⁺ ions; some of them are in agreement with reported values, as shown in the table. From EDS analysis we can observe that the concentration of Ho (0.827 % atomic) and Cl (0.713 % atomic) is quite similar because the dopant is incorporated probably like HoCl₃.



Bibliography

- [1] Pankaj Dutta, S. Rai, Optik 122, 858-863 (2011)
- [2] M. S. Dhlamini, G. H. Mhlongo, H. C. Swart, K. T. Hillie, J. Lumin. 131, 790-794 (2011)
- [3] I. Földvári, A. Baraldi, R. Capelletti, N., R. Sosa E et al, Opt. Mater 29, 688-696 (2007)
- [4] A. Florez, S. Oliveira, M. Florez, L. A. Gómez, et al, J. Alloys Comps. 418, 238-242 (2006)
- [5] K Binnemans, R Van Deun, Görrler-Walrand, J Adam, J. Non-Cryst. Solids 238, 11-29 (1998)
- [6] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, (10) 4424-4442 (1968).
- [7] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, (10) 4412-4423 (1968).

APENDICE B

Parte de la información mostrada en el Capítulo 4, Sección 4.4, sobre el ion Pr^{3+} en la matriz de SiO_2 , fue presentada en un congreso internacional, obteniendo muy buena aceptación del trabajo, ya que se realizó una presentación oral y adicionalmente se publicó el artículo en extenso en las memorias del congreso.

Congreso: “7° Congreso Internacional de Ingeniería Física”.

Lugar y Fecha: UAM Azcapotzalco, D. F., del 24 al 28 de Noviembre de 2014.

Título del trabajo presentado: “Study of absorption and EDS properties of Pr^{3+} incorporated in a SiO_2 matrix by sol-gel method”

En la figura se muestra la constancia obtenida por la presentación oral del trabajo.

También se presenta la hoja de los datos así como la primer página del artículo en extenso.



Study of absorption, emission and EDS properties of Pr^{3+} incorporated in a SiO_2 matrix by sol-gel method

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 189.136.120.177

This content was downloaded on 23/02/2015 at 02:50

Please note that [terms and conditions apply](#).

Study of absorption, emission and EDS properties of Pr³⁺ incorporated in a SiO₂ matrix by sol-gel method

M Gómez-Miranda¹, C Velásquez Ordoñez² and R Sosa Fonseca¹

¹Physics Departement Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Distrito Federal, México PO BOX 55-532.

²Universidad de Guadalajara Centro Universitario de los Valles Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología de la Depto. de Ciencias Naturales y Exactas Ameca Jal. México

E-mail: marisol.gomez.miranda@gmail.com

Abstract

The optical response of the Pr³⁺ ions doped monolith of SiO₂ prepared by sol-gel method was investigated by absorption and emission spectra. The absorption spectrum shows some typical lines of Pr³⁺, with these data was made the diagram levels corresponding to SiO₂: Pr³⁺. The emission spectra were taken at 225 nm and 240 nm of wavelength of excitation was measured. In that there are reabsorption line at 423 of the Pr³⁺ ions in the emission host, that means that some kind of host-ion interactions exist. Red and NIR emission at 612 nm, 652 nm, 711 and 728 nm, respectively, from Pr³⁺ ions in SiO₂ was observed. The transition ¹S₀ → ³P₂ at 425 nm is observed because an effective radiative transfer between the silicate glasses host and the praseodymium ions is observed and discussed.

1. Introduction

Luminescent SiO₂ activated with trivalent rare earth are attractive due to their potential in technological applications. Narrow lines characterize the intra-4f emission spectra of rare earth ions due to the 4f electrons of rare earth ions are shielded by the outer 5s and 5p electrons from external forces, [1]. The positions of the 4f configuration energy levels are only slightly dependent on the host matrix, and are roughly the same as the free-ion levels. These unique properties are of interest in development of new materials with the capability to produce visible light with narrow lines for red, green, and blue phosphors. Trivalent praseodymium (Pr³⁺) has been used as an activator in various host matrices to prepare phosphors that can be used in different types of light emitting devices. Pr³⁺ ion has unique features, one of which is the ability to emit efficiently in the visible (VIS) to the infrared (IR) spectral regions depending on the host matrix and the ion concentration, [2,3]. Photoluminescence resulting from intra-4f-configurational transitions of rare earths ions embedded in inorganic glasses has been essential of a practical fibre amplifier, though some non-crystalline materials (including glass-ceramics sometimes) doped with transition metal ions or heavy metal ions are known to exhibit fluorescent emissions in the near-infrared wavelengths, [4]. On the other hand the sol-gel process had to be a good method to synthesize metallic oxides. In this were synthesized SiO₂ monoliths with praseodymium ions by sol gel technique. This material was optically characterized by absorption, emission and EDS measurements, which are presented and discussed here.

