



---

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
UNIDAD IZTAPALAPA

FÓSFOROS EMISORES DE LUZ BLANCA Y AMARILLA  
(LÁSER) MEDIANTE BOROTELURITA-Mg ACTIVADO  
CON IONES DE  $Dy^{3+}$

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

EDITH GONZÁLEZ SUÁREZ

ASESORES:

DR. ULISES SINHUÉ ALEJANDRO CALDIÑO GARCÍA  
DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

Iztapalapa, Ciudad de México, Septiembre 2022

*Dedicatoria ...*

*Con mucho amor, a mi papá y mi abuelito que me sonrían desde el cielo*

# Agradecimientos

A Luis, por hacer de mi una mejor persona. Por la paciencia, el apoyo y la motivación día a día.

A mi mamá, por siempre creer en mi y estar en los buenos y malos momentos.

A mi hermano, por apoyarme en cada paso que doy.

A mis asesores, el Dr Ulises Cladiño y la Dra Alicia Lira, por haberme permitido trabajar con ellos, por el apoyo y seguimiento para la realización del presente trabajo.

A mis amigos compañeros de maestría por todos los buenos momentos.

A CONACyT por el financiamiento para mis estudios de maestría.

# Introducción

El gran potencial de las Tierras Raras, trípemente ionizadas ( $TR^{3+}$ ), para aplicaciones luminiscentes ha impulsado la actual tecnología fotónica; esto es debido a las muy atractivas propiedades radiativas que exhiben, derivadas de la configuración  $4f$ .

Los iones de tierras raras exhiben características únicas que las distinguen de otros iones ópticamente activos. Entre ellas se encuentra, primeramente, el perfil afilado de sus bandas de emisión que puede producir radiación láser. Por otro lado, el abundante esquema de niveles  $4f$  que genera múltiples resonancias intraconfiguracionales para conversión de energía infrarroja a visible así como la transferencia de energía interiónica por procesos de re-absorción que mejoran la luminiscencia. Además, la interacción de campo débil de los iones de  $TR^{3+}$  con la radiación incidente debido al apantallamiento de los electrones  $4f$ , por capas llenas más externas, restringe a las energías de los niveles  $4f$  y a los elementos de matriz a que permanezcan prácticamente constantes independientemente del entorno químico. Alta metaestabilidad de los estados  $4f$  y, las eficiencias cuánticas generalmente son altas [1], entre otras.

Se sabe que los amplificadores ópticos y los láseres son dispositivos que proporcionan ganancia. Para obtener un mejor resultado se debe hacer uso de hospedadores con baja pérdida por dispersión ya sean cristales o vidrios. Cada hospedador tiene diferentes aplicaciones dependiendo de sus propiedades estructurales. En muchas de ellas se prefieren los materiales cristalinos por sus emisiones más intensas y alta conductividad térmica. Sin embargo, los vidrios son materiales muy versátiles debido a sus excelentes características,

como buena estabilidad química, mecánica y térmica, amplio rango de transparencia, bajas pérdidas de propagación, índice de refracción isotrópico, fácil fabricación y capacidad para albergar altas concentraciones de Tierras Raras ( $TR^{3+}$ ), lo que los hace excelentes candidatos para diferentes usos en tecnología fotónica.

En especial los vidrios dopados con iones de  $TR^{3+}$  han atraído la atención de los investigadores debido a sus aplicaciones en diversos campos de la tecnología fónica como convertidores de luz [2], láseres de estado sólido [3], sensores de temperatura [4], guías de onda de canal [5], convertidores ascendentes de infrarrojos a visibles [6], amplificadores de fibra para comunicaciones [7], y diodos emisores de luz blanca (W-LEDs) [8]. Actualmente, la tecnología de iluminación basada en dispositivos luminiscentes de estado sólido está presente en un sinnúmero de aplicaciones debido a su gran potencial de dispositivos luminosos para reducir el consumo de electricidad, alta eficiencia luminiscente, larga vida útil y mayor estabilidad [9]. En este sentido los W-LEDs son una de las tecnologías de iluminación de estado sólido altamente eficientes ya que son considerados fuentes de iluminación de cuarta generación debido a ventajas como dispositivos optoelectrónicos de pequeño volumen, respuesta rápida, larga vida útil, ahorro de energía, buena estabilidad, alta eficiencia luminosa y amigables con el medio ambiente.

La luz blanca de los actuales W-LEDs se produce mediante el acoplamiento de un diodo emisor de luz ultravioleta (UV) con un fósforo de vidrio, el cual convierte la luz LED en luz blanca. Dicho acoplamiento permite ajustar el color emitido con una alta eficiencia luminosa de aproximadamente tres veces la de una lámpara fluorescente [10]. Al respecto, los vidrios óxidos tienen muchas ventajas: bajo costo de producción, alta estabilidad térmica, bajas energías fonónicas que incrementa la eficiencia cuántica de las emisiones radiativas y flexibilidad para incorporar modificadores estructurales que mejoren la respuesta luminiscente [11, 12].

Por otro lado, los vidrios a base de telurio son excelentes materiales para el mejoramiento de las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$  debido a propiedades adicionales tales

como: baja temperatura de fusión, alta constante dieléctrica, alto índice de refracción, gran susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden y buena trasmisividad infrarroja [13].

Tales propiedades de los vidrios teluritas los hace materiales hospedadores de iones de  $TR^{3+}$  idóneos como amplificadores ópticos [14, 15], láseres de estado sólido [16] y W-LEDs [14]. Más aún, las propiedades radiativas de los iones de  $TR^{3+}$  inmersos en vidrios teluritas se mejoran considerablemente con la adición de modificadores estructurales, tales como  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $PbO$  y  $Al_2O_3$  ya que éstos logran inducir importantes cambios estructurales que impactan en sus propiedades ópticas [17, 18]. En lo que respecta a los iones de  $Dy^{3+}$  inmersos en vidrios óxidos muestran una extensa emisión en la región visible centradas alrededor de 480 y 570 nm correspondientes a las transiciones espectrales  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , color azul y amarillo, respectivamente [19]. La mezcla de tales emisiones es indispensable para la generación de luz blanca para la aplicación de W-LED.

Por otro lado, los vidrios boratos se consideran hospedadores adecuados para materiales ópticos debido a su alta transparencia, bajo punto de fusión y buena solubilidad de iones de Tierras Raras [20]. Una gran cantidad de vidrios boratos que contienen óxidos alcalinos junto con  $ZnO$ ,  $PbO$ ,  $TeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  y  $BaO$  como modificadores estructurales, son materiales de interés para sus posibles aplicaciones en los campos de la comunicación óptica, materiales láser, filtros ópticos absorbedores de rayos  $x$  y  $\gamma$ , dispositivos fotónicos, entre otros [21].

Es por las razones anteriormente mencionadas que en el presente trabajo se analizan 4 vidrios boroteluritas dopados con iones de  $Dy^{3+}$  a diferentes concentraciones. Para aplicación láser en el amarillo y generación de luz blanca para tecnología W-LED.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Introducción</b>	<b>III</b>
<b>1 Teoría Judd-Ofelt</b>	<b>1</b>
§1.1 Reseña histórica . . . . .	1
§1.2 Hamiltoniano de los iones de $TR^{3+}$ . . . . .	3
§1.3 Metodología Judd-Ofelt . . . . .	9
§1.3.1 Parámetros espectroscópicos de absorción . . . . .	9
§1.4 Parámetros espectroscópicos de emisión . . . . .	13
§1.4.1 Parámetros radiativos de la línea láser . . . . .	14
<b>2 Luminiscencia de iones de Tierras Raras</b>	<b>17</b>
§2.1 Estructura electrónica . . . . .	17
§2.2 Propiedades de los iones de $TR^{3+}$ . . . . .	19
§2.3 Disproseo $Dy^{3+}$ . . . . .	20
§2.4 Luminiscencia . . . . .	22
§2.5 Transiciones de los iones de $TR^{3+}$ en materiales sólidos . . . . .	23
<b>3 Técnicas espectroscópicas</b>	<b>28</b>
§3.1 Clasificación de técnicas espectroscópicas . . . . .	28
§3.2 Instrumentación . . . . .	31

§3.2.1	Fuente de energía . . . . .	31
§3.2.2	Monocromador . . . . .	33
§3.2.3	Detector . . . . .	34
§3.2.4	Procesador de señales . . . . .	34
§3.3	Espectroscopia de absorción óptica . . . . .	34
§3.3.1	Espectrofotómetro de absorción . . . . .	36
§3.4	Espectroscopia de excitación . . . . .	38
§3.4.1	Espectroscopia láser . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>42</b>
§4.1	Experimental . . . . .	43
§4.2	Espectro de Absorción . . . . .	44
§4.3	Análisis Judd-Ofelt . . . . .	45
§4.4	Espectro de fluorescencia y propiedades radiativas . . . . .	48
§4.4.1	Parámetros espectroscópicos . . . . .	51
§4.4.2	Caracterización radiativa de la transición láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . . . . .	54
§4.5	Análisis espectral de decaimiento temporal . . . . .	57
§4.6	Caracterización fotométrica . . . . .	59
§4.7	Conclusiones . . . . .	62
	<b>Anexos</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Reglas de selección</b>	<b>65</b>
§A.1	Regla de Laporte . . . . .	65
§A.2	Regla de Espín . . . . .	66
<b>B</b>	<b>Ajuste Judd-Ofelt</b>	<b>68</b>

# Índice de figuras

1.1	Acoplamiento $SO$ , $J = L + S$ . . . . .	4
1.2	Interacciones y efectos de los términos del Hamiltoniano del ion libre para el ion $Ho^{3+}$ [31]. . . . .	5
1.3	Interacciones del Hamiltoniano del ion libre y desdoblamientos correspondientes para el estado perturbado $4f^95d$ de los iones de $Dy^{3+}$ [31]. . . . .	7
1.4	Diagrama de Dieke mostrando los niveles fundamentales y excitados de los iones de $TR^{3+}$ [32]. . . . .	8
2.1	Espectro de radiación electromagnética. . . . .	19
2.2	Orden de Aufbau para la construcción de las configuraciones electrónicas [43]. . . . .	20
2.3	Diagrama de coordenada configuracional. (a) Absorción radiativa y relajación no radiativa, (b) emisión (c) perfiles de las transiciones de absorción y emisión. [45]. . . . .	25
2.4	Descripción diagrama de Coordenada Configuracional. . . . .	26
3.1	Regiones espectrales y transiciones correspondientes [46]. . . . .	29
3.2	Diagrama del espectrofotómetro de doble haz [46]. . . . .	37
3.3	. Dispositivo para espectroscopia láser de emisión del material propuesto (BTNMD) [46]. . . . .	41
4.1	Vidrios BTNMD . . . . .	44

4.2	Espectros de absorción de los vidrios BTNM dopados con diferentes concentraciones de iones de $Dy^{3+}$ . La intensidad está en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (CAO). . . . .	45
4.3	Espectro de fluorescencia de los iones de $Dy^{3+}$ en los vidrios BTNMD. . .	49
4.4	Espectro de excitación registrado a 572 nm para el vidrio BTNMD05. . . .	49
4.5	Extinción de la luminiscencia por concentración para las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (azul) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (amarilla). . . . .	50
4.6	Diagrama de niveles de energía que muestra el proceso de excitación (línea negra) y las emisiones observadas (líneas: azul, amarillo, rojo y marrón) del $Dy^{3+}$ en los vidrios BTNMD. La flecha punteada indica el posible mecanismo de transferencia de energía. La flecha curvada representa transiciones no-radiativas. . . . .	51
4.7	Espectros de la sección eficaz de emisión estimulada para la emisión amarilla ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ de los iones de $Dy^{3+}$ en los vidrios BTNMD con excitación en 386 nm. . . . .	56
4.8	Perfiles de decaimiento temporal de la emisión de $Dy^{3+}$ (573 nm) en los vidrios BTNMD005, BTNMD05, BTNMD10 y BTNMD15 excitados a 386 nm. . . . .	58
4.9	Decaimientos temporales ajustados por el modelo de Inokuti-Hirayama para las interacciones eléctricas dd, dq y qq en los vidrios <b>a)</b> BTNMD005, <b>b)</b> BTNMD05, <b>c)</b> BTNMD10 y <b>d)</b> BTNMD15. . . . .	58
4.10	Coordenadas de cromaticidad en el diagrama CIE1931 de las emisiones de los vidrios BTNMD excitados a 386 nm. . . . .	60
A.1	Diagrama de transiciones permitidas y prohibidas. . . . .	65
A.2	Multiplicidad del espín. . . . .	67

# Capítulo 1

## Teoría Judd-Ofelt

### 1.1. Reseña histórica

Las tierras raras pertenecen al grupo de los lantánidos y comprenden a los elementos Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Estos iones despliegan intensas bandas de emisión en la región espectral del visible. El primero en observarlas en los iones de Praseodimio ( $Pr^{3+}$ ) y Neodimio ( $Nd^{3+}$ ) fue John H. Glandstone [22]. Tales líneas se desplegaban muy estrechas y afiladas semejantes a transiciones electrónicas de un sistema atómico. No obstante, en aquellos tiempos se desconocía que eran debidas a transiciones dentro de la misma configuración  $4f^N$  o debidas a transiciones entre la configuración  $4f$  y alguna otra configuración de los iones ópticamente activos; fue hasta 1937 que J.H Van Vleck [23] dio una explicación sobre el origen de las intensidades de absorción de los iones de tierras raras. Van Vleck propuso inicialmente, que las transiciones eran impulsadas por tres posibles mecanismos: (1) por momento dipolar eléctrico desde la capa  $4f$  hacia la capa  $5d$ , (2) por momento dipolar magnético, y (3) por momento cuadrupolar eléctrico, estas últimas dentro de la misma capa  $4f$ . Los experimentos llevados a cabo por Van Vleck le permitieron concluir que las intensidades de absorción observadas en los iones de  $TR^{3+}$  eran debidas a transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$  impulsadas fundamentalmente

por dipolo eléctrico. La razón de esta conclusión se basa en la generación de dipolos eléctricos inducidos por la radiación incidente y el apantallamiento que los electrones  $4f$  experimentan debido a capas más externas totalmente ocupadas, con excepción de la capa  $5d$ . Es claro que estas transiciones son prohibidas por reglas de selección de Laporte [Anexo A.1]. Sin embargo, el término prohibido significa que una transición tiene una baja probabilidad de ocurrir. Van Vleck infirió que las transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$  por dipolo eléctrico son forzadas por el campo eléctrico generado por el grupo de ligandos y el movimiento vibracional de la red. Los dipolos eléctricos inducidos por el campo de radiación incidente, modifican el campo eléctrico generado por el grupo de ligandos. En tanto que, el movimiento vibracional de la red induce una mezcla de estados de paridad opuesta dentro de los estados  $4f$  de paridad impar, para satisfacer la regla de Paridad de Laporte toda vez que la distorsión estructural que el grupo de ligandos ha generado en los sitios <sup>1</sup>. Para producir el desdoblamiento hiperfino de los iones de  $TR^{3+}$ .

Para poder describir teóricamente a los sistemas  $4f$ , se construyó un Hamiltoniano que considera el apantallamiento que experimentan los electrones  $4f$  por capas más externas, así como la acción del campo ligando.

Después de varios años de investigación y las aportaciones de Racah [24, 25, 26, 27] sobre el producto tensorial entre observables, los cálculos de las intensidades de absorción y emisión de los iones de  $TR^{3+}$  pudieron ser fundamentados, de manera independiente, por Brian R. Judd y George S. Ofelt [28, 29], trabajos que conjuntamente establecieron la Teoría Judd y Ofelt (JO).

La teoría Judd-Ofelt permite determinar el comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$  mediante los parámetros de intensidad JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) que informan sobre las propiedades estructurales de la matriz que los aloja, permitiendo, en particular, estimar la probabilidad de acción láser y amplificación óptica de las transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$ .

---

<sup>1</sup>Se denomina sitio a la molécula que contiene al ion de  $TR^{3+}$ .

## 1.2. Hamiltoniano de los iones de $TR^{3+}$

Antes de introducir los efectos del campo ligando, es necesario determinar las interacciones que definen al sistema de los iones de  $TR^{3+}$ .

Sabemos que la capa  $4f$  se encuentra apantallada por las capas  $6s^2$ ,  $5s^2$  y  $5p^6$ , por lo que la interacción de los electrones con el entorno químico es de campo débil. Tal situación permitió construir el siguiente Hamiltoniano desde la aproximación del ion libre ( $H_f$ ).

$$H_f = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) \quad (1.1)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones de todo el sistema  $4f$ , el segundo término representa la interacción de todos los electrones del sistema  $4f$  con el núcleo. Estos dos primeros términos pueden operar como un Hamiltoniano de Campo Central ( $H_{CC}$ ) dando origen a un sistema de simetría esférica descrito por armónicos esféricos. El tercer término toma en cuenta la repulsión electrostática entre los electrones  $4f$  ( $H_{ee}$ ) y finalmente, se debe incluir la interacción espín-orbita de los electrones  $4f$  ( $H_{SO}$ ) para concretar un sistema multielectrónico. Esta última interacción introduce los efectos magnéticos por confinamiento orbital. De manera resumida, el Hamiltoniano del ion libre (1.1) se puede escribir como:

$$H_f = H_{CC} + H_{ee} + H_{SO} \quad (1.2)$$

donde las intensidades de estas interacciones siguen el orden  $H_{CC} > H_{ee} > H_{SO}$ .

El Hamiltoniano  $H_{CC}$  define la configuración fundamental del ion de  $TR^{3+}$ ,  $4f^N$  ( $N = 1 \dots 11$ ) en términos de armónicos esféricos, y ocasiona un ligero corrimiento de energía en el Hamiltoniano  $H_f$  preservando la degeneración del estado fundamental  $4f$ .

El Hamiltoniano  $H_{ee}$  consigue desdoblar la configuración fundamental  $L$  en los términos  $^{2S+1}L$ , debido a las repulsiones interelectrónicas en la capa  $4f$ , donde  $2S + 1$  se conoce como la multiplicidad del ion  $TR^{3+}$ , e indica el número de desdoblamientos derivados de

esa interacción. Sin embargo, la degeneración en  $J$  y  $M_J$  permanece.

El último término  $H_{SO}$  no es más que la interacción del momento angular orbital ( $L$ ) con el momento angular del espín ( $S$ ) dentro de la aproximación de acoplamiento intermedio [30], y es introducido en el Hamiltoniano  $H_f$  (1.2) como una perturbación para preservar las funciones de onda debidas a la aproximación de campo central (armónicos esféricos), ver figura 1.1. El Hamiltoniano  $H_{SO}$  consigue desdoblar a los estados  $4f$  en los llamados términos Russell-Saunders,  $^{2S+1}L_J$ , removiendo la degeneración en  $J$  pero no en las proyecciones  $M_J$ .

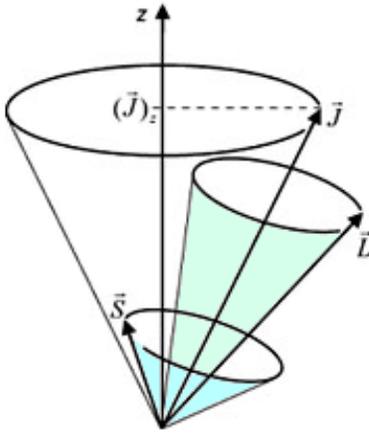


Figura 1.1: Acoplamiento  $SO$ ,  $J = L + S$

En la figura 1.2 se indican las interacciones del Hamiltoniano del ión libre  $H_f$  (1.2) del sistema  $4f$  y sus efectos sobre el estado basal. La figura también muestra los eigenestados  $4f$  caracterizados por los números cuánticos correspondientes y el número de degeneraciones.

Como ya se ha mencionado, el desdoblamiento en  $J$  (desdoblamiento hiperfino) del ión de  $TR^{3+}$ , se consigue introduciendo la acción del campo eléctrico generado por el grupo de ligandos mediante el potencial del campo ligando ( $V_0$ ) al Hamiltoniano del ión libre  $H_f$  (1.2) como una perturbación [31]:

$$H = H_f + V_0 \quad (1.3)$$

De esta manera, podemos definir un Hamiltoniano invariante ante paridad. La teoría del campo ligando se basa en las siguientes suposiciones:

- El ion de  $TR^{3+}$  y los iones ligandos son considerados como cargas puntuales.
- Todos los iones que forman parte del sitio están fijos en sus posiciones promedio, y no es necesario considerar las vibraciones de la red sobre los niveles de energía del

ion  $TR^{3+}$ , por tanto, se asume que  $V_0$  es estático.

- Los electrones  $4f$  del ion de  $TR^{3+}$  no interactúan con los electrones  $4f$  de otro ion de  $TR^{3+}$  dentro del mismo medio ( $J \rightarrow J$  prohibida).

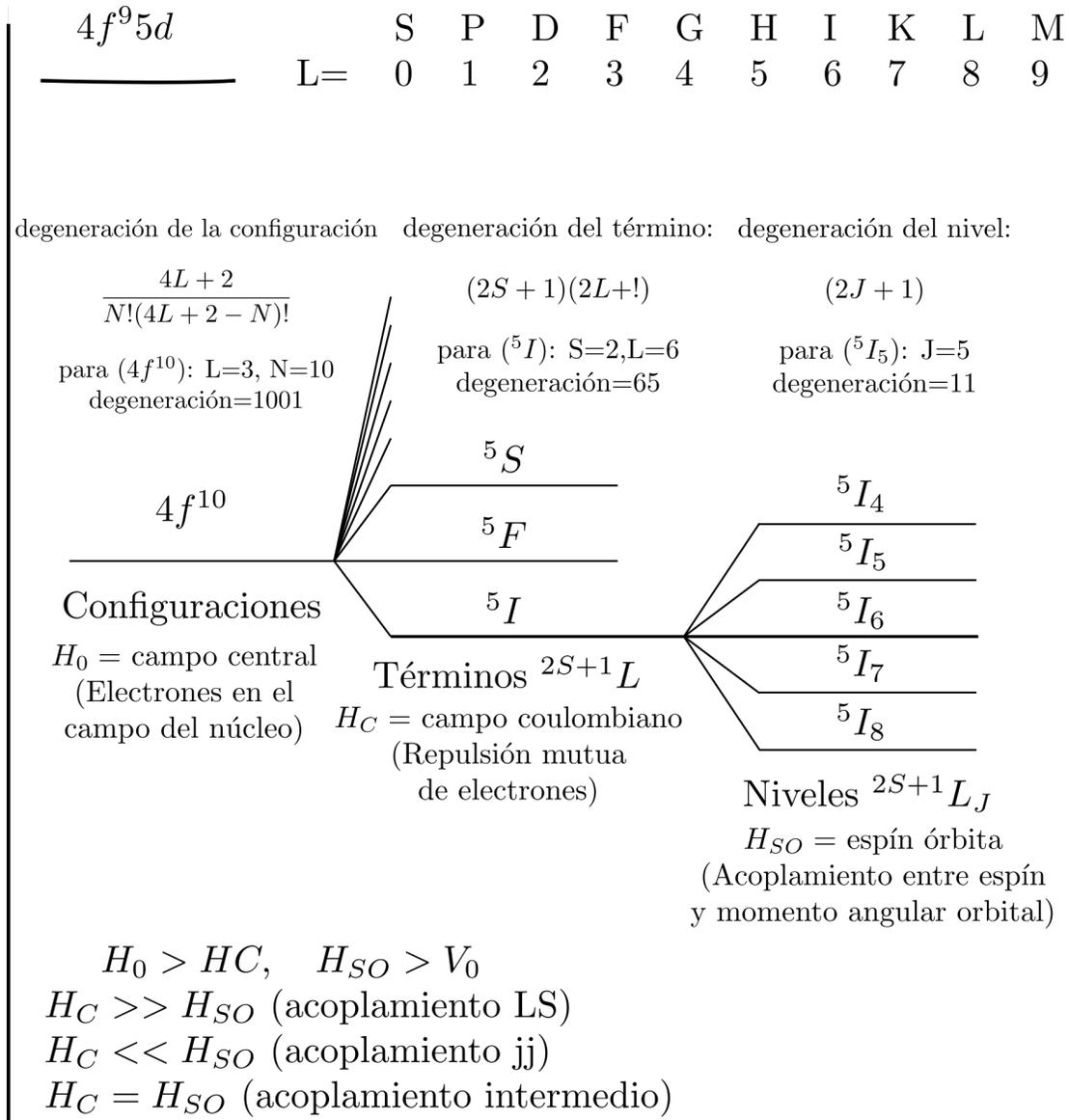


Figura 1.2: Interacciones y efectos de los términos del Hamiltoniano del ion libre para el ion  $Ho^{3+}$  [31].

Cuando se coloca el ión de  $TR^{3+}$  en un entorno químico, el sitio experimenta una

distorsión estructural por lo que la simetría esférica del Hamiltoniano del ión libre  $H_f$  (1.2) se destruye. Tal situación permite el desdoblamiento de  $J$  en proyecciones bien definidas  $M_J$ .

La pérdida de la simetría esférica del Hamiltoniano del ión libre  $H_f$  (1.2) tiene dos orígenes asociados intrínsecamente con el entorno del campo ligando:

1. La simetría intrínseca de la estructura del sitio en función de tamaños de los iones ligandos lo aleja de la simetría del centro de inversión (pérdida de centrosimetría).
2. Las vibraciones asimétricas que experimentan los iones que forman al sitio intensifican esta deformación estructural del sitio.

Ambos fenómenos inducen a una distorsión de las nubes electrónicas del grupo de ligandos y del ión de  $TR^{3+}$ , conduciendo a la aparición de un campo ligando de naturaleza no central.

De esta manera, las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  se pueden forzar si los estados de paridad opuesta de configuraciones superiores, no totalmente ocupadas (5d), del ión, se mezclan con las correspondientes a la capa  $4f$ . Debido a la aproximación de campo central, el Hamiltoniano  $H_f$  (1.3) posee simetría esférica y sus eigenfunciones son de paridad par. Sin embargo, debido a que el operador impar momento dipolar eléctrico se aplica dos veces consecutivas (doble reducción), la paridad de las funciones del Hamiltoniano (1.3), se transforman nuevamente en funciones de onda de paridad impar. Por tal razón, el  $V_o$  debe de introducir términos de paridad par en su expansión.

$$V_0 = \sum_{k=1}^N eV(r_k, \theta_k, \phi_k) \quad (1.4)$$

donde la triada de parámetros  $r_k, \theta_k, \phi_k$  denota el punto de equilibrio oscilatorio. En consecuencia, el  $V_0$  convierte al Hamiltoniano  $H_f$  (1.2) en un Hamiltoniano de Campo No Central al introducir estados perturbados.

La estructura hiperfina que define el Hamiltoniano  $H$  (1.3) se puede apreciar en la Figura 1.3. Los niveles definidos por las proyecciones  $M_j$  son conocidos como niveles Stark <sup>2</sup>.

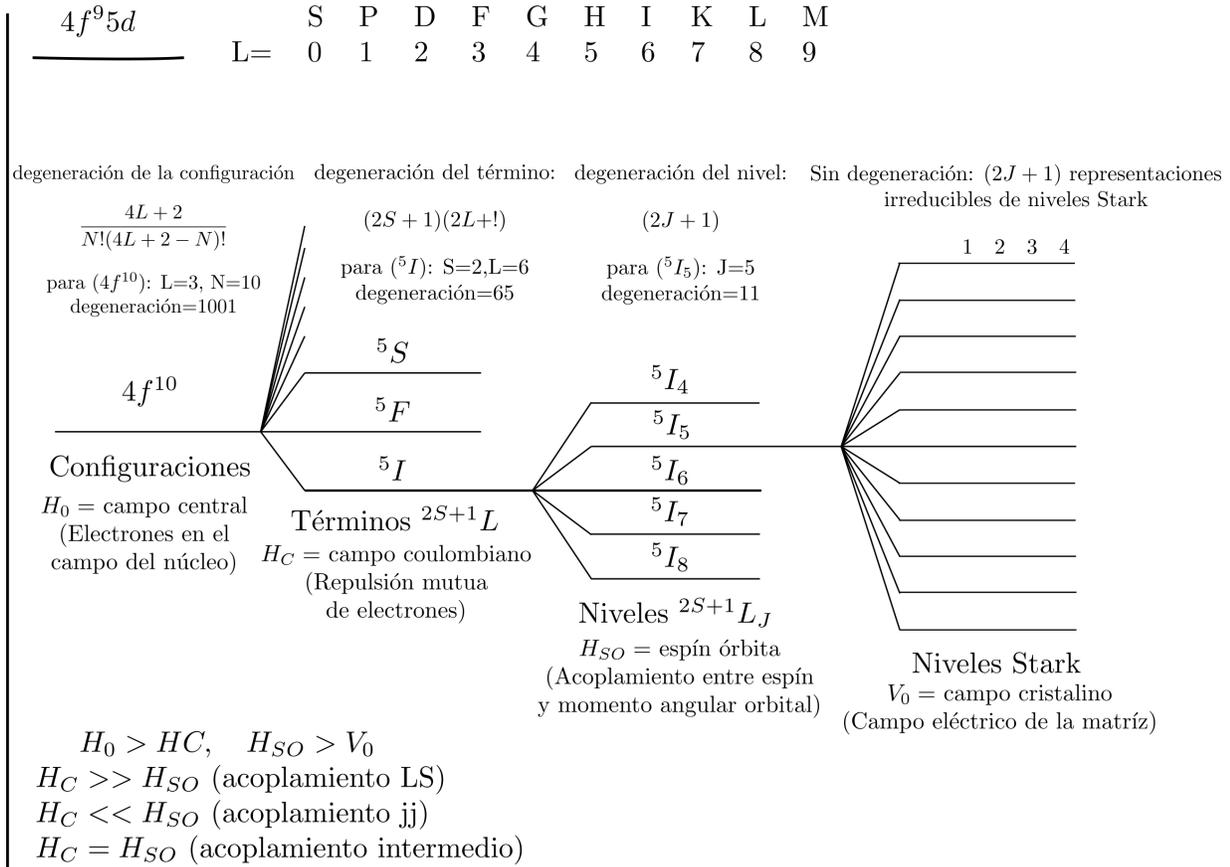


Figura 1.3: Interacciones del Hamiltoniano del ion libre y desdoblamientos correspondientes para el estado perturbado  $4f^9 5d$  de los iones de  $Dy^{3+}$  [31].

En tanto que la Figura 1.4 muestra el diagrama del Prof. Dieke de estados  $4f$  de los iones de  $TR^{3+}$ .

Una consecuencia de la aproximación de campo débil que experimentan los electrones  $4f$ , es que los niveles de energía  $4f$  se mantienen prácticamente constantes, independien-

<sup>2</sup>El efecto Stark es el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de átomos, iones y moléculas debido a la presencia de un campo eléctrico estático y da lugar a una estructura hiperfina. Fue descubierto en 1913 por el físico alemán Johannes Stark (1874–1957).



La teoría Judd-Ofelt ha sido ampliamente utilizada para predecir la posibilidad de acción láser, en función de la amplificación óptica, a través de un análisis de los espectros de absorción y emisión de los iones de  $TR^{3+}$ . Cabe destacar que las propiedades ópticas de los iones de  $TR^{3+}$  se encuentran en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja, determinadas por los parámetros de intensidad  $JO$  los cuales permiten calcular los principales parámetros espectroscópicos que definen el comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$ .

### 1.3. Metodología Judd-Ofelt

Se conoce como metodología  $JO$  al conjunto de expresiones que incorporan los resultados experimentales, basadas en los parámetros de intensidad  $JO$ .

#### 1.3.1. Parámetros espectroscópicos de absorción

Una vez identificadas las transiciones  $4f - 4f$  asociadas con las bandas desplegadas en el espectro de absorción de los iones de  $TR^{3+}$ , se cuantifica su intensidad experimental  $S_{exp}$  ( $cm^2$ ) con la expresión [33]:

$$S_{exp} = \frac{3ch}{8\pi^3 N \lambda e^2} (2J + 1) \chi_{de} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.5)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $1.674 \times 10^{-28} g \cdot cm^2/s$ ),  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^{10} cm/s$ ),  $e$  es la carga del electrón en unidades  $esu$  ( $4.083 \times 10^{-10} esu$ ),  $N$  es la concentración de iones de  $TR^{3+}$  ( $iones/cm^3$ ) la cual se determina a partir de la densidad y el porcentaje en peso de los componentes de la muestra,  $\lambda$  es la longitud de onda (pico o baricentro) de la transición en  $cm$ , y  $2J + 1$  es el grado de degeneración removida del estado basal del ión (proyecciones  $M_J$  o número de posibles desdoblamientos). El factor de corrección por contribución dipolar eléctrica del campo ligando  $\chi_{de}$  considerando medio isotrópico, se obtiene con la expresión [34]:

$$\chi_{de} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (1.6)$$

donde  $n$  es el índice de refracción de la muestra obtenido experimentalmente. El término  $\int \alpha(\lambda) d\lambda$  de (1.5) es la absorción integrada o área de la banda en unidades de coeficiente de absorción óptica  $\alpha(\lambda)$  ( $cm^{-1}$ ):

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 * DO}{x} \quad (1.7)$$

con  $x$  es la trayectoria óptica recorrida por el haz de bombeo en el material.

La intensidad calculada  $S_{de}$  ( $cm^2$ ) de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico se obtiene con la expresión [34]:

$$S_{de} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N J || U^{(t)} || f^N J' \rangle|^2 \quad (1.8)$$

donde  $e$  es la carga del electrón en unidades esu,  $\Omega_t$  (con  $t = 2, 4$  y  $6$ ) son los parámetros de intensidad JO,  $\langle || U^{(t)} || \rangle^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos con  $U^t$  operador tensorial unitario de rango  $t$ , en tanto que  $J$  y  $J'$  son los estados inicial y final de la transición, respectivamente. En el caso de transiciones de absorción,  $J$  es el estado basal del ión de  $TR^{3+}$  y en el caso de transiciones de emisión,  $J$  es el estado desde donde se producen los decaimientos. Los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos se obtienen al resolver las integrales radiales de interacción entre los electrones  $4f$  con el grupo de ligandos considerados del Hamiltoniano  $H$  (1.3). Como ya se ha mencionado, dado que la energía de los niveles Stark se mantiene prácticamente constante por el apantallamiento, los  $\langle || U^{(t)} || \rangle^2$  varían ligeramente de matriz a matriz manteniéndose prácticamente fijos, por tanto, pueden usarse los reportados en la literatura. Los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos considerados para los iones de  $Dy^{3+}$  en el presente trabajo, son los tabulados en la referencia [12].

La fuerza del oscilador experimental  $f_{exp}$  ( $cm^2$ ) de cada transición de absorción obser-

vada se calcula con la expresión [34]:

$$f_{exp} = \frac{2mc}{\alpha_f h N \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.9)$$

donde  $m$  es la masa del electrón ( $9.11 \times 10^{-28} g$ ),  $N$  es la concentración de iones (*iones/cm<sup>3</sup>*), y  $\alpha_f$  es el factor de estructura fina con valor de  $\approx 1/137$  [35].

En tanto que la fuerza del oscilador dipolar eléctrico,  $f_{de}$  ( $cm^2$ ) se determina con la expresión [34]:

$$f_{de}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[ \chi_{de} \frac{S_{de}}{e^2} \right] \quad (1.10)$$

Como se puede inferir del Hamiltoniano (1.3), las  $S_{de}$  y las  $f_{de}$  son fuertemente dependientes del entorno químico. Aunque débiles y escasas, las fuerzas del oscilador dipolar magnético deben de considerarse si se satisfacen las siguientes reglas de selección para una transición  $J \rightarrow J'$  [36]:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta L = 0 \quad J = 0 \longleftrightarrow J' = 0 \textit{ Prohibida} \quad (1.11)$$

La intensidad de transición por contribución dipolar magnética  $S_{dm}$  ( $cm^2$ ) es obtenida con la relación [34]:

$$S_{dm} = \left[ \frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 |\langle f^N J | L + 2S | f^N J' \rangle|^2 \quad (1.12)$$

donde  $L+2S$  es el operador dipolar magnético y  $|\langle f^N J | L + 2S | f^N J' \rangle|^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz para transiciones por dipolo magnético calculados con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [34]:

La fuerza del oscilador por dipolo magnético  $f_{dm}$  ( $cm^2$ ) de la transición puede ser determinada usando la expresión [34]:

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[ \chi_{dm} \frac{S_{dm}}{e^2} \right] \quad (1.13)$$

donde  $\chi_{dm}$  es la corrección al índice de refracción  $n$  por contribución dipolar magnética del campo ligando. El parámetro espectroscópico  $\chi_{dm}$  para transiciones de absorción considerando un material isotrópico es [34]:

$$\chi_{dm} = n \quad (1.14)$$

En tanto que, para transiciones de emisión es [37]:

$$\chi_{dm} = n^3 \quad (1.15)$$

Las  $S_{dm}$  y las  $f_{dm}$  son debidas al acoplamiento spin-órbita de los electrones  $4f$  por lo que son independientes del entorno químico [38].

Dado que la Teoría  $JO$  asume que todas las transiciones son radiativas impulsadas por dipolo eléctrico, es preciso sustraer las contribuciones de tipo dipolar magnético de las intensidades (1.12) y las fuerzas del oscilador (1.13) experimentales en el proceso de ajuste  $JO$ . Su identificación está en función de las reglas de selección indicadas (1.11). El parámetro que verifica la calidad del ajuste  $JO$  se determina con la raíz cuadrática media (rms: root mean square, por sus siglas en inglés):

$$rms = \left[ \frac{\sum(\text{desviaciones}^2)}{\text{No. niveles} - \text{No. parámetros}JO} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

Es aceptado también, que sólo se considere el número total de niveles observados en el espectro de absorción despreciando el número de parámetros  $JO$ .

## 1.4. Parámetros espectroscópicos de emisión

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

La probabilidad de transición radiativa por dipolo eléctrico  $A_{de}$  ( $s^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$ , se calcula con la expresión [33]:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} (\chi_{de} \cdot S_{de}) \quad (1.17)$$

En tanto que, la probabilidad de transición radiativa por dipolo magnético  $A_{dm}$  ( $s^{-1}$ ) desde un estado inicial  $J$  hacia un estado final  $J'$  se obtiene con la expresión [33]:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi e^2 n^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{dm} \quad (1.18)$$

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

Por tanto, la probabilidad de transición radiativa total  $A$  ( $s^{-1}$ ) de una transición específica  $J \rightarrow J'$ , es la suma de ambas probabilidades  $A_{de}$  (1.17) y  $A_{dm}$  (1.18) [34]:

$$A(J \rightarrow J') = A_{de} + A_{dm} \quad (1.19)$$

El coeficiente de distribución de fluorescencia  $\beta_{rad}$  estima el porcentaje de decaimientos desde un estado inicial  $J$  hacia todos los posibles estados finales  $J'$  y se obtiene como el cociente de la probabilidad total de transición radiativa específica  $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$  (1.19) entre el total de probabilidades de emisión radiativa  $A(J \rightarrow J')$  desde el mismo nivel  $J$  [33]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (1.20)$$

La vida media estimada por JO o vida media radiativa  $\tau_{rad}$  (s) del nivel emisor  $J$ , es el tiempo de permanencia de un electrón en un estado excitado del ión antes de decaer por

lo que es el recíproco la probabilidad de emisión radiativa total (1.19)[34]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (1.21)$$

Ya que la Teoría *JO* asume que todas las transiciones entre niveles Stark del ión son radiativas, también se asume que no se presenta disipación de energía de bombeo. En realidad, siempre están presentes factores que favorecen la disipación de la energía de bombeo. Los principales efectos no radiativos son: desexcitación multifonónica, concentración de saturación de iones o concentración de “blanqueo” por transferencia de energía entre iones ópticamente activos, y acoplamiento vibracional entre iones hidróxilos  $OH^-$  y iones de  $TR^{3+}$ .

Dado que la vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) contiene información sobre la ocurrencia de decaimientos radiativos y no radiativos hacia niveles excitados inferiores, la eficiencia cuántica  $\eta$  del nivel emisor  $J$ , se calcula como el cociente de su vida media experimental ( $\tau_{exp}$ ) entre su vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ) [34]:

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{\tau_f}{\tau_r} \quad (1.22)$$

### 1.4.1. Parámetros radiativos de la línea láser

Para finalizar el capítulo se muestran los principales parámetros que definen la posibilidad de acción láser de los iones de  $TR^{3+}$ .

Un parámetro importante que podemos calcular es la sección eficaz de emisión estimulada,  $\sigma_{em}$  ( $cm^2$ ) que indica la probabilidad que tiene una transición de ser estimulada. La gráfica de la sección eficaz de emisión estimulada en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) se construye con la relación de Füchtbauer-Landerburg [39]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \beta(J \rightarrow J') I(\lambda)}{8n\pi c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (1.23)$$

donde  $\int \lambda I(\lambda) d\lambda$  expresada en unidades de  $cm^{-1}$  y es el área bajo la curva de la intensidad en función de la longitud de onda multiplicada por longitud de onda.

El ancho de banda de la línea láser puede medirse directamente del espectro de emisión en unidades de energía ( $cm^{-1}$ ). Este parámetro es muy importante ya que indica el grado de acoplamiento ión-red asociado con el parámetro  $JO$ . Si el perfil de la banda de emisión de la línea láser es asimétrico es necesario determinar el ancho de banda efectivo definido por FWHM (full width at half maximum) [39]:

$$\Delta\lambda_{ef} = \frac{\int \sigma_{em}(\lambda) d\lambda}{\sigma_{em}^{pico}} \quad (1.24)$$

Otro parámetro importante es el ancho de banda de ganancia que es la región espectral donde pudiera ocurrir la amplificación óptica [39] y se calcula con la siguiente expresión:

$$\sigma_{em}^{pico} \times \Delta\lambda_{ef} \quad (1.25)$$

La ganancia óptica proporciona el valor umbral donde pudiera presentarse la acción láser, es decir, informa sobre el grado de inversión de población en el nivel emisor  $J$  y está dada [39]:

$$\tau_r \times \sigma_{em}^{pico} \quad (1.26)$$

Finalmente, es posible obtener la razón de transición no-radiativa neta,  $W_{NR}$ , que informa sobre la totalidad de procesos no-radiativos que intervienen en las transiciones radiativas de los iones de  $TR^{3+}$ . Como previamente se ha descrito, tales procesos no radiativos disminuyen la amplificación óptica hasta llegar a aniquilar la acción láser. Recordando que la vida media radiativa que determina la Teoría  $JO$  es asumida como si no estuviera presente algún proceso no radiativo. La razón de transición no-radiativa puede calcularse directamente de las diferencias de los recíprocos de las vidas medias radiativa y fluorescente del nivel láser [40]:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_r} \quad (1.27)$$

En materiales amorfos existe una mayor probabilidad de que ocurran relajaciones multifonónicas debido al mayor acoplamiento ion-red que logra acortar los gaps entre niveles de energía  $4f$ . Tal fenómeno se detallará en el siguiente capítulo.

# Capítulo 2

## Luminiscencia de iones de Tierras Raras

Las tierras raras exhiben propiedades únicas que impulsan el desarrollo de la tecnología fotónica de gran utilidad en la vida cotidiana, ya sea en el ahorro de energía eléctrica, imagenología, uso quirúrgico, almacenamiento de datos, en la industria, etc, por lo que, en el presente capítulo se presentan algunas de las principales aplicaciones de dichos iones derivadas de su particular estructura electrónica, y de manera muy especial, aquéllas que exhibe el ion  $Dy^{3+}$ .

### 2.1. Estructura electrónica

Las propiedades físicas y químicas los iones pertenecientes al grupo de  $TR^{3+}$  son debidas a su configuración electrónica. Los elementos de  $TR$  son un subconjunto del grupo de los lantánidos comprendiendo desde el Cerio ( $Z = 58$ ) hasta el Lutecio ( $Lu$ ;  $Z = 71$ ) y cubren el periodo 6 de la Tabla periódica. Su configuración electrónica es  $[Xe]4f^N5d^16s^2$  con  $N = 0$  hasta  $N = 14$ . Debido a sus bajos potenciales de reducción, es decir, la baja posibilidad de adquisición de electrones y sus bajas electronegatividades, las Tierras Ra-

ras en estado natural siempre están combinadas con oxígenos formando óxidos en estado triplemente ionizados.

Debido al apantallamiento que experimentan los electrones  $4f$  por electrones las capas  $5s$  y  $5p$ , ver Figura 2.2. La interacción con su entorno químico es de campo débil. No obstante, es posible promover transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$  al considerar el campo eléctrico oscilante del grupo de ligandos.

Una característica importante que estos iones presentan es la denominada contracción lantánida que consiste en la reducción progresiva de los radios iónicos, ver tabla 2.1. Usualmente los radios iónicos de los elementos se reducen en función del incremento de la carga nuclear, ya que ésta atrae con mayor intensidad a la nube de electrones de las capas más externas. Dicho de otra manera, los electrones de capas más externas de los iones de  $TR^{3+}$  experimentan una interacción electrostática más fuerte con el núcleo debido al bajo blindaje de los electrones  $4f$  provocando que los radios iónicos se reduzcan [41].

Tabla 2.1: Número atómico ( $Z$ ), elemento, símbolo químico, configuración electrónica atómica, configuración electrónica de triple ionización, término del estado basal, espín y radio iónico de los iones de  $TR^{3+}$  [42].

Z	Elemento	Símbolo	C. E. de $TR$ [Xe]	C. E. de $TR^{3+}$ [Xe]	Estado Basal	Espín	Radio iónico (Å)
58	Cerio	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	semientero	1.02
59	Praseodimio	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	$^3H_4$	entero	1.00
60	Neodimio	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	semientero	0.99
61	Prometio	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	$^5I_4$	entero	0.98
62	Samario	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	semientero	0.97
63	Europio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	$^7F_0$	entero	0.97
64	Gadolinio	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	semientero	0.97
65	Terbio	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	$^7F_6$	entero	1.00
66	Disproseo	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	semientero	0.99
67	Holmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	$^5I_8$	entero	0.97
68	Erbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	semientero	0.96
69	Tulio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	$^3H_6$	entero	0.95
70	Yterbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	semientero	0.94
71	Lutecio	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	$^1S_0$	entero	0.93

## 2.2. Propiedades de los iones de $TR^{3+}$

Debido a que los elementos de Tierras Raras pueden exhibir propiedades físicas y químicas comunes debido a la similitud de su configuración electrónica.

En la Figura 2.1 se exhibe el espectro electromagnético el cual se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, rayos cósmicos, hasta las ondas de mayor longitud de onda, como las ondas de radio. Los iones de  $TR^{3+}$  tienen transiciones de absorción y emisión que van desde la región ultravioleta ( $UV$ ) hasta la región infrarroja cercana dominando la región espectral del visible ( $VIS$ ) ver la Tabla 2.2.

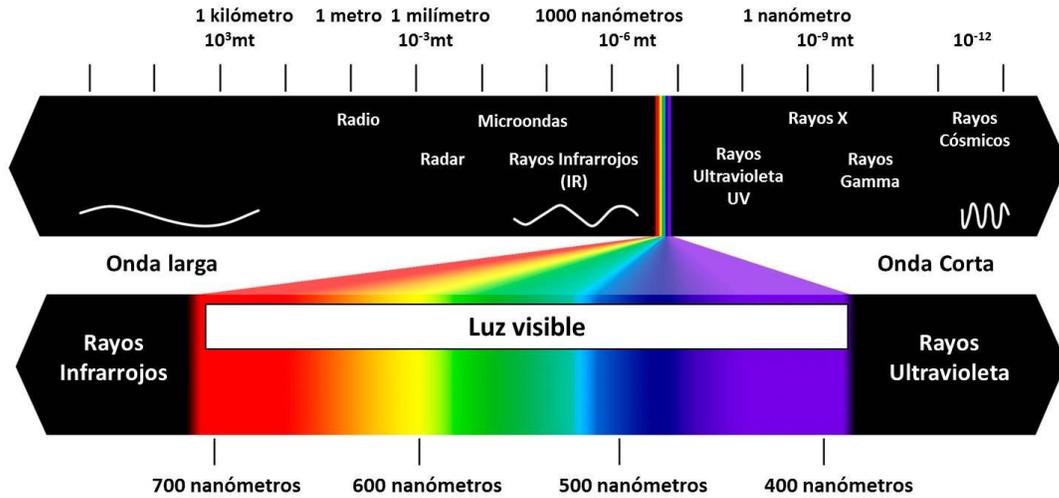


Figura 2.1: Espectro de radiación electromagnética.

Tabla 2.2: Longitudes de onda correspondientes a los colores primarios.

Color	$\lambda$ (nm)
Violeta	390-455
Azul	455-492
Verde	492-572
Amarillo	572-597
Naranja	597-622
Rojo	622-700

Cabe destacar una vez más, que las intensidades de absorción y emisión de los iones de  $TR^{3+}$  dependen fuertemente de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja.

### 2.3. Disproseo $Dy^{3+}$

Uno de los principales objetivos en el presente trabajo es la caracterización espectroscópica del ión  $Dy^{3+}$ .

El  $Dy^{3+}$  fue descubierto en 1886 por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, tiene 63 electrones y su configuración electrónica es la siguiente.

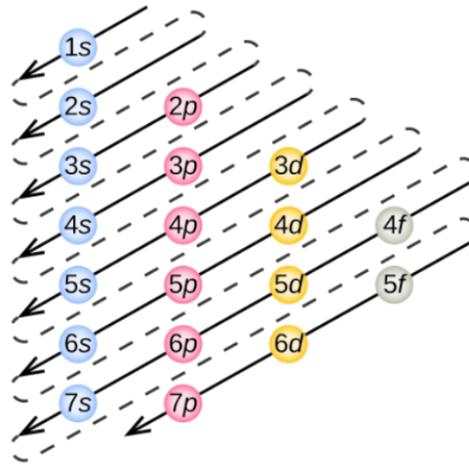
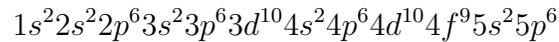


Figura 2.2: Orden de Aufbau para la construcción de las configuraciones electrónicas [43].

El número cuántico principal asociado a esta configuración es  $n = 4$ , el número cuántico secundario  $l = 3$  toma los valores 0, 1, 2, 3 y el número cuántico magnético es  $-3$  (menor o igual)  $m_l$  (menor o igual)  $+3$ .

Para determinar el estado basal de cualquier ión de  $TR^{3+}$ , se usan las Reglas de Hund cuya primera regla es que todas las orientaciones de los suborbitales  $m_l$  de una capa deben

estar ocupados por al menos un electrón, antes de que se añadan más electrones. Es decir, los orbitales deben estar completos con todos los electrones en paralelo ( $+\frac{1}{2}$ ) antes de que la órbita se llene completamente. Cuando la órbita admite más electrones, estos ocuparán los mismos niveles ahora con espín antiparalelo ( $-\frac{1}{2}$ ) de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli. La configuración más estable es cuando los electrones se encuentran ocupando distintas órbitas y con espines orientados en paralelo.

El ion  $Dy^{3+}$  tiene 9 electrones en la capa  $4f$  y para calcular el estado basal se acomodan los espines en las diferentes orientaciones  $m_l$  de la siguiente manera:

$$m_l = \begin{array}{cccccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \end{array}$$

De esta manera el espín total  $s = \frac{5}{2}$  y su multiplicidad es  $2s + 1 = 6$

El momento angular total se calcula con la expresión

$$L = \left| \sum_l m_l \right| = 5 \tag{2.1}$$

correspondiéndole la letra  $H$  de acuerdo a la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Estados correspondientes para el valor del momento angular total  $L$ .

L	Nombre del estado
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G
5	H
6	I

Una vez que se encuentra el estado se puede calcular la interacción Espín-Órbita, de acuerdo a:

$$J = \begin{cases} L + S = \frac{15}{2} \\ |L - S| = \frac{5}{2} \end{cases} \quad (2.2)$$

Finalmente, el estado basal y los primeros estados excitados Russell-Saunders ( $RS$ ) del ión  $Dy^{3+}$  serán:

$${}^{2S+1}L_J = {}^6H_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}}$$

Para encontrar el estado basal se utiliza la regla del estado más estable, la cual dice que si el ión tiene menos de la mitad, o la mitad de los electrones que caben en la capa  $4f$ , se considera al estado con menor interacción espín-órbita. Pero si tiene más de la mitad de los electrones que completan la capa  $4f$ , entonces se considera al estado con mayor interacción espín-órbita. Por tanto, el estado más estable del ión  $Dy^{3+}$  es el estado  $RS$   ${}^6H_{15/2}$ .

El primer estado excitado se calcula usando las relaciones anteriores de la misma manera, pero moviendo un electrón a una casilla donde la energía va incrementando conforme el momento angular total,  $L$ , va disminuyendo.

$$m_l = \begin{array}{cccccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \cancel{\uparrow} & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \end{array}$$

## 2.4. Luminiscencia

La emisión de luz es una propiedad que poseen algunos materiales. La luminiscencia comprende tres procesos fundamentales: absorción, excitación y emisión. De entre ellos, la emisión es el proceso mediante el cual se puede producir luz fluorescente, con tiempo de vida media menor a  $10^{-8}s$  o fosforescente con tiempo de vida mayor a  $10^{-8}s$ .

La emisión de luz se produce cuando los electrones que componen al átomo o al ión se

encuentran en un estado excitado, decayendo posteriormente a su estado base. Tales relajamientos entre estados electrónicos se denominan decaimientos radiativos. Ahora bien, los procesos luminiscentes se clasifican de acuerdo al proceso de excitación, entre ellos se encuentran: fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, roengenoluminiscencia, radioluminiscencia, electroluminiscencia, triboluminiscencia, etc. En la fotoluminiscencia la emisión de la luz se produce por la absorción de fotones, la catodoluminiscencia es la emisión de luz debida al bombardeo de un sólido por electrones, mientras que la irradiación con rayos x ocasiona la roengenoluminiscencia, en tanto que la irradiación con rayos  $\gamma$  genera la radioluminiscencia. La electroluminiscencia puede producirse por la acción de un campo eléctrico, y finalmente la triboluminiscencia por acciones mecánicas.

Los materiales luminiscentes deben de contener iones ópticamente activos los cuales pueden estar dispersos en un compuesto anfitrión llamado matriz o red. Los iones ópticamente activos inorgánicos más eficientes son los metálicos como el  $Cr$  y los iones de  $TR^{3+}$ . La red juega dos papeles fundamentales: como una matriz para definir las ubicaciones espaciales de los iones ó como promotor de la luminiscencia. Como ya se explicó en el capítulo 1, las propiedades estructurales de la red determinan el comportamiento radiativo del ión ópticamente activo, desdoblado el nivel basal del ión de  $TR^{3+}$  por pérdida centrosimétrica del sitio y la mezcla de estados de paridad opuesta. Sin embargo, un fuerte acoplamiento vibracional ión-red inducido por la radiación de bombeo, genera una alta producción de fonones que puede llegar a aniquilar la fluorescencia de los iones de  $TR^{3+}$ .

## 2.5. Transiciones de los iones de $TR^{3+}$ en materiales sólidos

El ancho de banda de cualquier transición electrónica de absorción, excitación o emisión en sólidos, está acompañada de fonones generados por el acoplamiento vibracional ión-red, como ya se ha mencionado, cuyas energías se ubican próximas a las energías de los

niveles electrónicos del ión de  $TR^{3+}$ . Por tanto, de ellos depende el ancho de banda de las transiciones radiativas. En ausencia de un campo de radiación externo y a temperatura ambiente, todos los iones vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio promedio. Ahora bien, cuando el ión de  $TR^{3+}$  se encuentra en un estado excitado el acoplamiento con la red es diferente, la disposición promedio de los iones vecinos y los modos vibracionales cambian debido a las distorsiones que provoca el campo oscilante del grupo de ligandos inducido por la radiación de bombeo [44]. Como es claro, el ión de  $TR^{3+}$  y la red se encuentran fuertemente acoplados formando un solo sistema. A continuación se describen brevemente, dos aproximaciones requeridas para una mejor comprensión de transiciones ópticas en sistemas estrechamente ligados. La primera de ellas es la aproximación Born-Oppenheimer, la cual dice que en una transición electrónica el movimiento vibracional de la carga positiva concentrada en el núcleo del ión es más lento en comparación con el movimiento de los electrones dentro del mismo ión, de modo que el estado electrónico del ión se ajusta con la producción de fonones al campo ligando que varía lentamente [44]. Debido a que existe una gran cantidad de modos de vibración de los iones, es imposible considerar todos sus posibles valores y las diferentes funciones de onda. Es por ello que se considera una segunda aproximación. En ella se asume un solo modo de oscilación llamado “modo de respiración”, en el que los ligandos alrededor del ión pulsán hacia adentro y hacia afuera modificando la distancia entre el ión y el grupo de ligandos [44]. Esta pulsación puede describirse con el oscilador armónico y tiene la ventaja que sólo necesita un parámetro para describir las distorsiones de la red. Tal parámetro es la distancia del ión de  $TR^{3+}$  a los iones vecinos más cercanos, y recibe el nombre de “coordenada configuracional”,  $Q$ , la cual asume que las vibraciones ocurren a una frecuencia  $\omega$ . Por consiguiente, los estados electrónicos y la red pueden ser representados en un diagrama de nivel de energía único.

La Figura 2.3 muestra el diagrama de coordenada configuracional para un solo ión. La ordenada es la energía,  $E$ , del sistema ión-ligando, y  $Q$  de manera general, define la configuración de los ligandos.

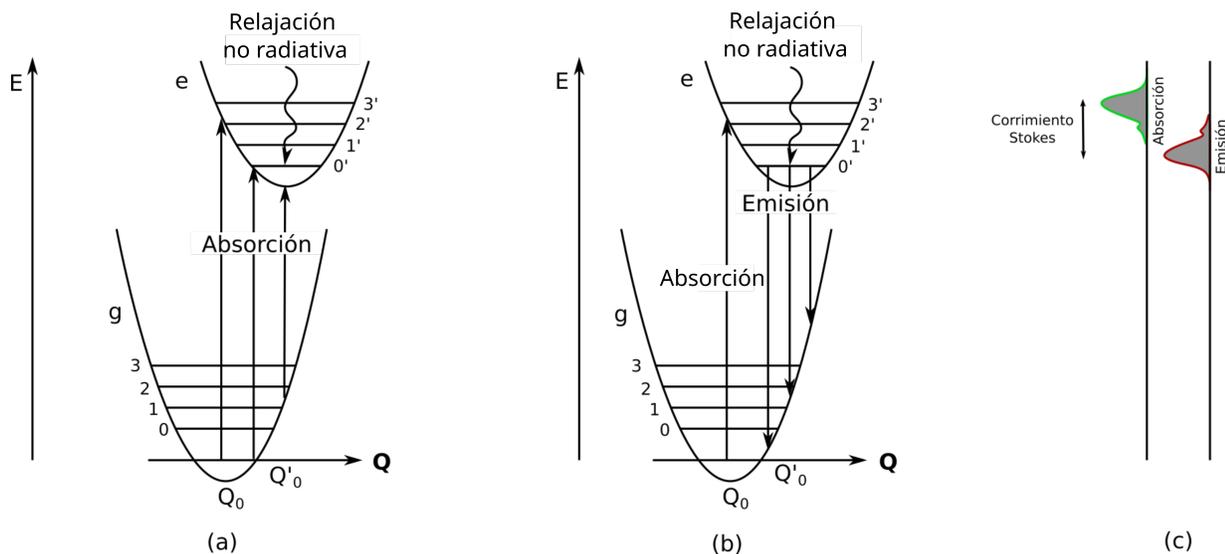


Figura 2.3: Diagrama de coordenada configuracional. (a) Absorción radiativa y relajación no radiativa, (b) emisión (c) perfiles de las transiciones de absorción y emisión. [45].

En el diagrama de la coordenada configuracional, los estados electrónicos están representados como parábolas, ya que la coordenada configuracional describe un modelo de oscilador armónico. La distancia de equilibrio entre el ión central y el ión ligando está representada por una cantidad  $Q_0$  para el estado base  $g$  y la etiqueta para el equilibrio del estado excitado  $e$  es  $Q'_0$ . Los niveles de vibración se muestran con líneas horizontales para ambos estados. Las flechas verticales en la Figura 2.3 (a) indican la absorción de un fotón, proveniente de alguna fuente de radiación electromagnética que excita un sólo centro desde el estado base,  $g$ , hasta el estado excitado,  $e$ , denotando una transición óptica de absorción. La emisión tiene lugar como la transición electrónica del centro desde los niveles vibracionales más bajos del estado excitado hacia el estado fundamental, Ver Figura 2.3 (b).

Para entender de una forma más clara cómo funciona el diagrama de coordenada configuracional, observemos la Figura 2.4. La transición  $A \rightarrow B$  ocurre en un tiempo pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva. Después de que el centro luminiscente alcanza el estado  $B$ , éste se “relaja” hacia la posición

de equilibrio  $C$  y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red, creándose fonones. Este decaimiento es del tipo no radiativo. Una vez que el centro alcanzó la posición de equilibrio  $C$  en el estado excitado, el centro puede regresar al estado base  $D$  por medio de la emisión de fotones. Este decaimiento es del tipo radiativo. En  $D$  se relaja hacia su posición de equilibrio y cede de nuevo su energía en forma fonónica.

La energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la liberación de energía en forma fonónica tanto en el estado excitado como en el estado base. Esta diferencia de energía se conoce como corrimiento Stokes, Ver Figura 2.3 (c). Sin embargo, puede ocurrir que la energía emitida sea mayor que la energía absorbida. A este proceso se le denomina corrimiento Anti-Stokes, proceso donde se aniquilan fonones producido por diversos mecanismos.

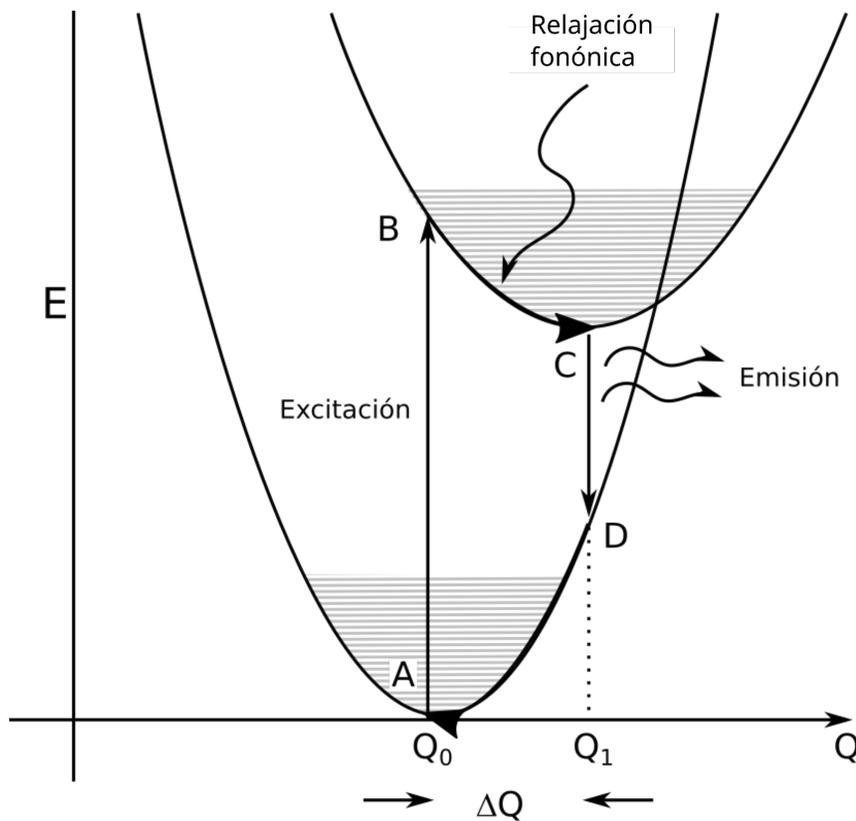


Figura 2.4: Descripción diagrama de Coordenada Configuracional.

Los procesos colectivos de absorción, relajación fonónica y emisión definen el comportamiento dinámico de los centros luminiscentes presentes en el sólido. Como las vibraciones de la red son aleatorias, éstas afectarán la posición de cada centro luminiscente, por lo que realizarán transiciones radiativas de energías muy próximas.

A bajas temperaturas la red no puede vibrar con grandes desplazamientos ni a altas frecuencias. Es decir, la generación de fonones disminuye porque la energía cinética de oscilación se minimiza a bajas temperaturas. En consecuencia, los centros luminiscentes presentarán prácticamente transiciones electrónicas entre el nivel vibracional más bajo del estado base y el nivel vibracional más bajo del estado excitado. Este fenómeno se conoce como transición cero (fonónica). El origen de las bandas en los espectros de absorción, excitación y emisión, es debido a la participación colectiva en las transiciones electrónicas (radiativas) y vibracionales (no radiativas) de todos los centros luminiscentes generando un rango uniforme de energías que definen el ancho de banda.

# Capítulo 3

## Técnicas espectroscópicas

### 3.1. Clasificación de técnicas espectroscópicas

La espectroscopia es la rama de la física que se encarga de estudiar la respuesta de la materia como resultado de una perturbación con radiación electromagnética, capaz de generar procesos cuánticos como la absorción y emisión de fotones. En particular, en la espectroscopia óptica interesan los procesos de absorción. Como se sabe la radiación electromagnética se compone de cuantos de energía llamados fotones que son partículas bosónicas con una energía  $E = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la radiación. Como ya se ha mencionado, el espectro electromagnético se divide en regiones de acuerdo con la longitud de onda de radiación, ver figura 3.1. En función de la región del espectro electromagnético se pueden usar distintas técnicas espectroscópicas para observar las propiedades de la materia de interés. En la tabla 3.1 se muestran los distintos métodos espectroscópicos de acuerdo al tipo de transición y la región espectral donde se observa.

Los átomos y moléculas que conforman a la materia solo absorben y emiten radiación electromagnética de determinadas frecuencias, indicando que sus niveles de energía están cuantizados, es decir, solo los fotones resonantes con las energías accesibles al sistema podrán interactuar.

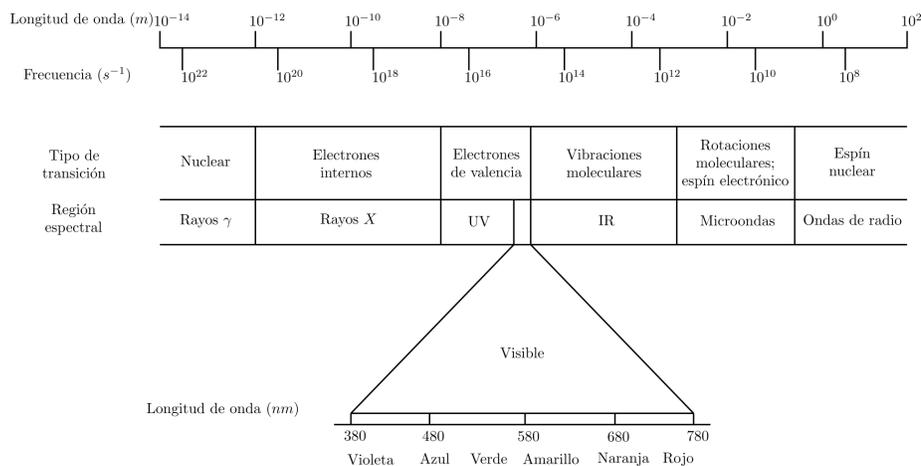


Figura 3.1: Regiones espectrales y transiciones correspondientes [46].

Los principales procesos radiativos son la absorción de fotones y sus posteriores relaciones. La palabra “radiativo” es indicativa de transiciones entre niveles electrónicos del sistema de interés por absorción o emisión de fotones en el rango espectral visible (fluorescencia y fosforescencia). No obstante, las transiciones entre niveles electrónicos pueden ocurrir de forma no radiativa debido a que la energía de absorción o emisión de fotones incidentes se disipa en el medio en forma de calor por diversos mecanismos. Cuando en un experimento los fotones incidentes presentan una energía no accesible al sistema, se puede inducir la polarización en el medio aislante además de imprimir vibraciones moleculares. La consecuencia más severa de las transiciones no radiativas de decaimiento, es el aniquilamiento de la fluorescencia. En términos generales, la absorción es un proceso radiativo que promueve a los electrones a niveles excitados del sistema. En oposición, la emisión es un proceso radiativo que relaja a los electrones desde un nivel excitado hacia un nivel de más baja energía. Ahora bien, existen diversas técnicas para la producción de luz: la triboluminiscencia (por fricción), la electroluminiscencia (impacto con partículas cargadas), la quimioluminiscencia (por reacción química) y la fotoluminiscencia (por radiación electromagnética), entre otras.

Tabla 3.1: Listado de técnicas espectroscópicas usadas en distintas regiones del espectro electromagnético [46].

Tipo de transición	Región del espectro electromagnético	Técnica espectroscópica	Tipo de transición
Absorción	Rayos- $\gamma$	Espectroscopia Mossbauer	Nuclear
	Rayos- $X$	Espectroscopia de absorción de rayos- $x$	Electrones interiores
	Ultravioleta/Visible	Espectroscopia $Uv/Vis$	Electrones de enlace
		Espectroscopia de absorción atómica	Electrones de enlace
	Infrarojo	Espectroscopia Infraroja	Oscilaciones y vibraciones de moléculas
		Espectroscopia Raman	Oscilaciones y vibraciones de moléculas
	Microondas	Espectroscopia de microondas	Rotación de moléculas
Ondas de radio	Espectroscopia de resonancia de espín electrónico	Espín de electrones en un campo magnético	
Emisión	Ultravioleta/Visible	Espectroscopia emisión atómica	Electrones de enlace
	Rayos- $X$	Fluorescencia de rayos- $x$	Electrones internos
Fotoluminiscencia	Ultravioleta/Visible	Espectroscopia de fluorescencia	Electrones de enlace
		Espectroscopia de fosforescencia	Electrones de enlace
		Espectroscopia de fluorescencia atómica	Electrones de enlace

En el caso de la fotoluminiscencia, la medición de la absorción de fotones por el ión ópticamente activo es llamada absorbancia y su registro forma el espectro de absorción dentro de una región espectral específica. El resto de las moléculas componentes de la muestra también absorbe la energía de la radiación incidente y la disipa en calor ya que es transparente a ella. El registro de la absorbancia conlleva inherentemente, la atenuación del haz incidente. En consecuencia, a mayor trayectoria óptica, mayor atenuación (Ley de Beer-Lambert).

## 3.2. Instrumentación

En el presente trabajo solo se abordará la descripción de la espectroscopia en la región visible del espectro electromagnético, espectroscopia UV/Vis, y a continuación se mencionará la instrumentación básica para llevar a cabo las mediciones.

La instrumentación que se utiliza en las mediciones espectroscópicas presenta algunos componentes comunes como son: una fuente de excitación, un dispositivo para seleccionar un rango espectral, un detector para capturar señal emitida y un procesador de señales para convertir la señal fotónica en señal electrónica para su exhibición en una computadora.

### 3.2.1. Fuente de energía

Para realizar una medición en espectroscopia, por definición, se realiza necesariamente con una fuente de radiación electromagnética. Las fuentes de radiación electromagnética usadas en espectroscopia óptica se encuentran en el rango espectral *UV/Vis* e *IR* continuas o lineales. Una fuente continua emite radiación en un amplio rango de longitudes de onda mientras que las fuentes lineales emiten radiación en pocos rangos de longitudes de onda estrechos pudiéndose obtener espectros de línea.

Las fuentes de luz que son capaces de emitir radiación con frecuencias discretas y bien definidas son ampliamente usadas en espectroscopia óptica. Las primeras fuentes de líneas de emisión consistían en lámparas de arco o de alguna otra forma de descarga eléctrica en un tubo de gas sellado en el que la presión se mantiene lo suficientemente baja como para que una parte de la radiación se emita en forma de líneas discretas. Por otro lado, los láseres son fuentes lineales que emiten radiación de alta intensidad en un rango de frecuencias muy estrecho. Los láseres son fuentes de luz, se han utilizado para bandas de longitud de onda seleccionadas el rango infrarrojo hasta el extremo opuesto, el próximo a ultravioleta.

Usualmente, la luz de un láser se dirige directamente a la muestra de la misma manera

que las fuentes de luz tradicionales utilizadas en espectroscopia de absorción o emisión.

Una de las características más importantes para la caracterización de materiales con láser es el tipo de emisión, es decir, de onda continua u onda pulsada. Los láseres de onda continua producen un haz de luz continuo e ininterrumpido, es decir, implica que se bombea y emite luz continuamente, además tienen una potencia de salida muy estable. Las longitudes de onda en las que esto ocurre están determinadas por las características del medio láser. Para un láser de onda continua la emisión puede ocurrir en un solo modo resonador (operación de frecuencia única) o en múltiples modos.

El primer láser de onda continua fue un láser de helio-neón que operaba a 1153 nm [47]. Poco después se demostró una versión que funciona con la ahora común longitud de onda de emisión 632.8 nm [48]. Más tarde, se desarrollaron muchos otros tipos de láseres que también pueden funcionar de forma continua: algunos láseres de gas y muchos tipos de láseres de estado sólido (incluidos los láseres semiconductores) y láseres de tinta. Una de las principales utilidades de estos láseres es el ser utilizados como fuentes de excitación para la obtención de espectros de emisión y absorción, debido a que su haz de luz continuo permite una excitación estable para la medición de dichos espectros.

Por otro lado, los láseres pulsados emiten luz en forma de pulsos ópticos de cierta duración, presentando patrones de repetición. Se definen como dispositivos láseres pulsados a aquellos que producen pulsos de 0.5 a 500 ns. Este régimen es útil para experimentos científicos de resolución temporal [49]. La característica más importante de un láser pulsado en nanosegundos es la capacidad de almacenar y liberar energía muy rápidamente, es decir, en una escala de nanosegundos para que la salida del láser pueda alcanzar decenas de kilovatios o megavatios de potencia máxima [49]. La alta potencia de pico permite una serie de llamados procesos no lineales ópticos, es decir, procesos que dependen de la interacción de más de un fotón a la vez con la materia. Sin embargo, dependiendo de la duración del pulso, la energía del pulso, la tasa de repetición del pulso y la longitud de onda requerida, se utilizan métodos muy diferentes para generar pulsos y tipos muy diferentes de láseres

pulsados. Una de las mediciones que se pueden generar con el uso de los láseres pulsados en espectroscopia óptica, es el decaimiento temporal de la luminiscencia permitiendo obtener la vida media de la emisión.

### 3.2.2. Monocromador

Un monocromador es un dispositivo óptico que se utiliza para aislar los diferentes componentes espectrales de un haz de luz, selecciona rangos espectrales o longitudes de onda específicas utilizando rejillas de difracción. Los monocromadores tienen dos utilidades principales en los experimentos de espectroscopia óptica [50]:

- Transformar el haz policromático generado por lámparas en un haz monocromático para excitación selectiva.
- Para analizar la luz emitida o dispersada por cualquier material tras algún tipo de excitación (luminiscencia o experimentos Raman).

Los componentes principales de un monocromador constan de un elemento dispersivo, una rendija (slit) de entrada, espejos para producir un haz paralelo, una rendija de salida y espejos para extraer la radiación de salida.

Para la luminiscencia, un monocromador (monocromador de excitación) selecciona una longitud de onda determinada con la que se excita al material luminiscente. Un segundo monocromador (monocromador de emisión) se coloca después de que el material ha sido excitado para poder seleccionar la longitud de onda de la luz emitida. Esta configuración permite el registro de dos tipos de espectros, espectro de emisión y espectro de excitación [50]:

- En los espectros de emisión, el monocromador de excitación se ajusta a una longitud de onda conocida para excitar la muestra y la intensidad de la luz emitida se mide en diferentes longitudes de onda escaneadas por el monocromador de emisión.

- En los espectros de excitación, el monocromador de emisión se fija en una longitud de onda de emisión requerida y el monocromador de excitación se escanea a través de las diferentes longitudes de onda.

### 3.2.3. Detector

Particularmente, la espectroscopía óptica requiere de un detector el cual dispone de un dispositivo transductor para convertir una señal fotónica en una señal electrónica, medible fácilmente, como voltaje o corriente [46]. El detector también cuenta con fotomultiplicadores que integran una superficie fotosensible que absorbe la radiación saliente de los monocromadores en las regiones espectrales produciendo una corriente eléctrica proporcional al número de fotones que llega al transductor y las amplifica.

En espectroscopía óptica, generalmente se usa un detector de estado sólido de silicio para el registro de rangos espectrales o longitudes de onda de interés seleccionadas por el monocromador.

### 3.2.4. Procesador de señales

La señal eléctrica que genera el transductor del detector es enviada a un procesador de señales. La señal se captura en un equipo de cómputo mediante una interfaz para su análisis.

A continuación se describen las diferentes espectroscopías que, en conjunto, forman la espectroscopía luminiscente de los iones ópticamente activos inmersos en diversos materiales: absorción, emisión y excitación.

## 3.3. Espectroscopia de absorción óptica

La caracterización de los iones de  $TR^{3+}$  de acuerdo con el formalismo Judd-Ofelt ( $JO$ ), está basada en el análisis de las intensidades de absorción de los iones ópticamente activos.

Es por ello que la espectroscopia de absorción óptica es indispensable.

La espectroscopia de absorción óptica se practica con un equipo llamado espectrofotómetro el cual emite un haz de radiación electromagnética que atraviesa la muestra sólida o en solución, permitiendo cuantificar los iones ópticamente activos presentes en ella.

La absorción de radiación electromagnética por parte de los iones ópticamente activos, requiere que la energía de la radiación emitida por las lámparas del espectrofotómetro, sea resonante con la diferencia de energía,  $\Delta E$ , entre el estado basal del ión ópticamente activo y sus primeros estados excitados. [46].

La intensidad de absorción de fotones emitidos por la fuente,  $I(\lambda)$ , está definida por la concentración de iones ópticamente activos,  $N$ , la probabilidad de absorción o sección eficaz de absorción,  $\sigma_{abs}$ , y la distancia de penetración o camino óptico,  $x$ , de la radiación de bombeo en el interior del material.

En ausencia de una medición absoluta de la intensidad de absorción de los iones ópticamente activos,  $I(\lambda)$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente o de bombeo, ésta es referida a la intensidad de un haz transmitido que registra la concentración de iones ópticamente activos presentes en la muestra,  $I_0(\lambda)$ . Es decir,  $I_0(\lambda)$  es la intensidad inicial de absorción de todos los iones ópticamente activos presentes en la muestra antes de que la radiación de bombeo comience a atenuarse por subsecuentes absorciones. Por tanto,  $I_0(\lambda)$  equivale a un haz que sólo fue transmitido a través de la muestra sin atenuaciones subsecuentes. La relación entre el haz transmitido,  $I_0(\lambda)$ , y la intensidad de fotones absorbidos,  $I(\lambda)$ , es la transmitancia definida por el cociente  $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ . En consecuencia, la atenuación del haz que atraviesa la muestra en su camino óptico  $x$ ,  $I(\lambda)$ , es posible cuantificarla por medio de la Ley de Beer-Lambert [30]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp^{\sigma(N'-N)x} \quad (3.1)$$

donde  $N'$  y  $N$  son el número de iones ópticamente activos que interactúan con la radiación de bombeo registrados en la intensidad de absorción,  $I(\lambda)$ , y el total de iones disponibles

capturados por el haz de referencia,  $I_0(\lambda)$ , respectivamente. Como lo indica la relación de Beer-Lambert (3.1), el haz de bombeo es atenuado de manera exponencial en función de su trayectoria óptica. Si la distancia de penetración  $x$  es pequeña, la intensidad de la absorción será menos atenuada.

### 3.3.1. Espectrofotómetro de absorción

El equipo espectroscópico que permite cuantificar los fotones absorbidos por una muestra se llama espectrofotómetro de absorción óptica. Usualmente se utiliza un espectrofotómetro *UV/visible/IR* de doble haz con una región espectral disponible de 200 a 4000 nm. El espectrofotómetro [51] utiliza las propiedades de la luz y su interacción con sólidos o sustancias para determinar sus propiedades radiativas. Su interacción con el medio se realiza a través de la luz emanada de lámparas como fuentes de excitación. Este equipo cuenta con un sistema sincronizador de señal para asegurar uniformidad de fase de los haces entrante y saliente basado en el cortador de haz “chopper” ubicado entre la muestra y el monocromador. El procesador de señales utiliza la velocidad de rotación conocida del chopper para seleccionar la señal que llega al detector con fase sincronizada con el haz de bombeo debido a la transmisión del blanco y de la muestra. El diagrama de un espectrofotómetro se muestra en la figura 3.2.

La luz excitadora de las lámparas es guiada a través de un monocromador, dispositivo que selecciona las longitudes resonantes con los niveles electrónicos de los iones de  $TR^{3+}$  para el registro de los fotones absorbidos en su propagación a través de la muestra. El espectrofotómetro de absorción mide directamente la llamada densidad óptica ( $DO$ ) que cuantifica la densidad de fotones absorbidos conocida como “absorbancia”, y está definida para un camino óptico<sup>1</sup>  $x$  como:

---

<sup>1</sup>La absorción es uniforme cuando el camino óptico es pequeño,  $x \rightarrow 0$ , minimizándose, de esta manera, la contribución de procesos dispersivos.

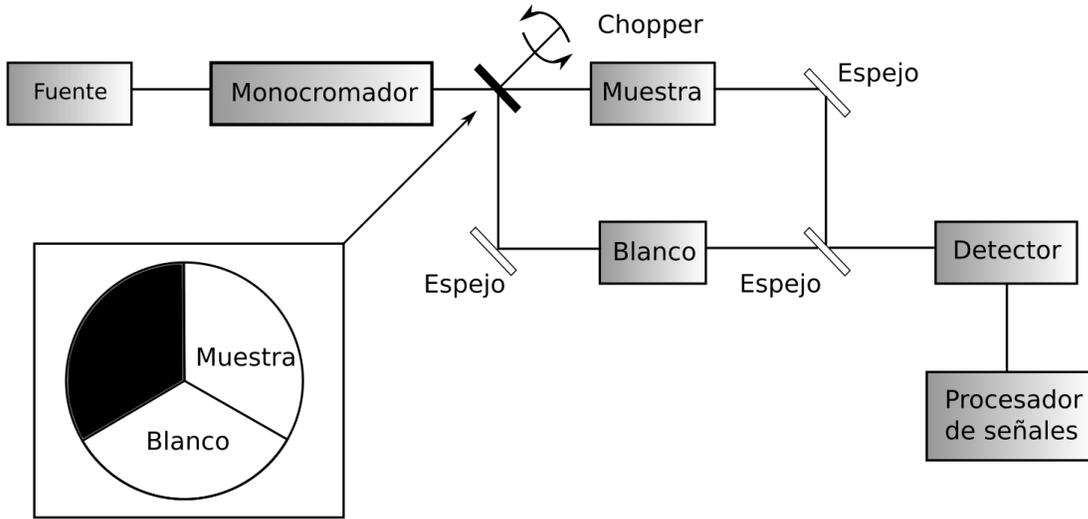


Figura 3.2: Diagrama del espectrofotómetro de doble haz [46].

$$DO(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (3.2)$$

Por otro lado, la posibilidad de penetración de la luz de las lámparas en el medio específica de una muestra para absorber fotones se cuantifica por el coeficiente de absorción óptica (*CAO* :  $\alpha(\lambda)$ ) en función de la longitud de onda  $\lambda$  en unidades de  $cm^{-1}$ . El  $\alpha(\lambda)$  correlaciona la *DO* del medio con la distancia de penetración o camino óptico,  $x$ :

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 * DO}{x} \quad (3.3)$$

Como ya se ha mencionado, para cuantificar la atenuación de la intensidad del haz absorbido  $I(\lambda)$  por los iones ópticamente activos se cuantifica con la relación de Beer-Lambert (3.1) sustituyendo ahora  $\sigma(N - N')$  por el  $\alpha(\lambda)$ :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp^{-\alpha(\lambda)x} \quad (3.4)$$

Para una mejor comprensión del registro de absorción por el medio se indican a continuación las características básicas de una fuente de bombeo óptico:

- Tipo de radiación espacial (isotrópica o anisotrópica)
- Grado de polarización

Sin embargo, existen algunas desventajas de las fuentes de bombeo de banda amplia como son:

- Amplio rango de frecuencias ópticas que provoca ruido en la señal de salida.
- Dispersión considerable del haz de entrada.
- No operan como fuentes pulsadas de luz, por lo que no son apropiadas para el estudio de la dinámica de transiciones de los centros ópticos.

### 3.4. Espectroscopia de excitación

La espectroscopia de excitación es un proceso de absorción selectiva proporcionada preferentemente por una fuente de luz monocromática para registrar emisiones o decaimientos radiativos. Los espectros de excitación son útiles para monitorear emisiones específicas. Brindan información sobre los niveles electrónicos que la longitud de onda de bombeo puede absorber para obtener una emisión determinada. La emisión de luz emanada de un sistema ópticamente activo o fluorescencia después de su excitación a una determinada longitud de onda es el resultado de una transición electrónica de decaimiento, en la cual un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno de energía menor. La vida media es el tiempo que un nivel electrónico subsiste ante la perturbación fotónica. Equivalentemente podemos decir que la vida media de ion es el tiempo que permanece activo en un estado excitado antes de relajarse hacia un estado de menor energía de forma radiativa. El tiempo de decaimiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$  se encuentran entre  $10^{-5}$  y  $10^{-9}s$  y es llamada fluorescencia. En cambio la fosforescencia es la emisión de luz en tiempos muy largos, incluso hasta de días. La fluorescencia decae rápidamente después de que se

apaga la fuente de excitación. La fluorescencia de los iones de  $TR^{3+}$  se da cuando existe la emisión de un fotón desde un estado excitado singulete a un estado fundamental singulete, o entre dos niveles de energía cualesquiera con el mismo espín.

La intensidad de la fluorescencia depende de diversos factores como si la radiación de la fuente de bombeo es isotrópica o coherente, la sección eficaz de absorción, la distribución y concentración de iones en la red, la profundidad de penetración, y la dependencia con la temperatura generada por procesos no radiativos durante la excitación. Específicamente, para el registro de la fluorescencia de un material, se cuenta con diferentes equipos de fotocaptura como el espectrofluorímetro, detectores de estado sólido, detectores de iones metálicos o de  $TR^{3+}$ , materiales semiconductores, entre otros [52]. El equipo más utilizado en estudios espectroscópicos de materiales con niveles electrónicos poco profundos es el espectrofluorímetro. Mientras que la espectroscopia láser (LASER: Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) es una espectroscopia selectiva idónea para el estudio de la dinámica de las transiciones ópticas de sistemas con estados ligados profundamente como se explicará más adelante.

### 3.4.1. Espectroscopia láser

La espectroscopia láser, en general, es el conjunto de equipos y métodos espectroscópicos, en los cuales se aplican las propiedades específicas de la emisión del láser, como la alta monocromaticidad, coherencia, amplia densidad espectral, alta energía y gran potencia emisora.

Para poder implementar una espectroscopia de mayor precisión es importante un bajo nivel de ruidos. Algunos de ellos son el ruido de intensidad, el ruido de fase (relacionado con el ancho de banda) o la fluctuación del tiempo. Para poder lograr esto, se emplean esquemas para el funcionamiento silencioso y la estabilización de láseres. A menudo se requiere de diversas técnicas de espectroscopia para la estabilización de frecuencia.

Por otro lado, el proceso de decaimiento radiativo puede ser espontáneo o estimulado.

Este último define un sistema de acción láser o emisión inducida por fotones después de lograr una importante inversión de población en algún nivel excitado. La relación entre la intensidad de la radiación de bombeo y la correspondiente a la emisión para un sistema que exhibe emisión fotoestimulada es la siguiente:

$$I_{em}(\lambda) = \eta g [I_{bomb}(\lambda) - I_{trans}(\lambda)] \quad (3.5)$$

donde,  $I_{em}(\lambda)$ ,  $I_{bomb}(\lambda)$  e  $I_{trans}(\lambda)$  son las intensidades de la respuesta radiativa, la radiación incidente y la transmitida,  $\eta$  es la eficiencia cuántica del nivel excitado, y  $g$  es un factor geométrico de la cavidad resonante que aloja al medio de ganancia.

Los láseres y diodos láser son sistemas de bombeo de línea, es decir, que aproximadamente la radiación total de bombeo está contenida en una banda estrecha. Por tal motivo, la espectroscopia láser habilita una operatividad selectiva de radiación. Al contrario de éstos, las lámparas tienen una eficiencia de conversión pobre de la energía de bombeo a luz. Por tal razón, la eficiencia de excitación de la luz láser es muy alta.

El dispositivo interno de un láser consta de tres elementos básicos. Una cavidad resonante (resonador óptico) en la que la luz puede retroalimentarse mediante un par de espejos, de los cuales uno es de alta reflectancia (cercana al 100 %) y el otro, conocido como acoplador, presenta una reflectancia menor (alrededor del 90 %) para permitir la salida (alrededor del 10 %) de la radiación láser del interior de la cavidad.

El equipo utilizado para el registro de la emisión láser de las muestras analizadas en el presente trabajo fue el espectrofluorímetro dotado de un monocromador para seleccionar las longitudes de onda de emisión y de excitación. El esquema del espectrofluorímetro se muestra en la figura 3.3. Las especificaciones técnicas de los equipos usados son mostradas en la sección 4.1.

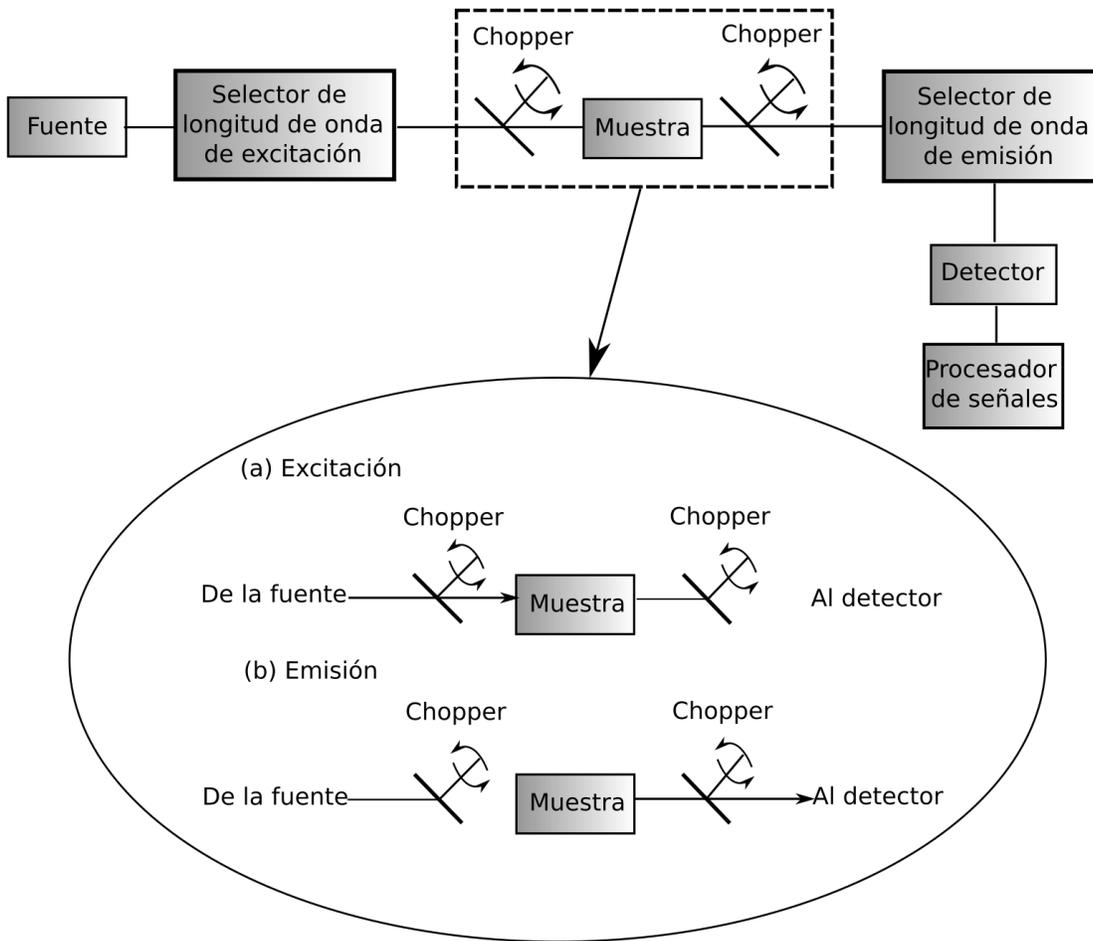


Figura 3.3: . Dispositivo para espectroscopia láser de emisión del material propuesto (BTNMD) [46].

# Capítulo 4

## Resultados

Los parámetros espectroscópicos que informan sobre el comportamiento radiativo de los iones de  $TR^{3+}$  se obtienen a partir del análisis sistemático de las intensidades de absorción, de acuerdo con el formalismo fenomenológico de Judd-Ofelt [53].

La teoría Judd-Ofelt (JO) ha sido ampliamente utilizada para predecir la posibilidad de acción láser, así como la amplificación óptica, a través de un análisis de las transiciones intraconfiguracionales  $4f^N$  por dipolo eléctrico en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja estimadas por los parámetros JO  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ .

Con las siguiente hipótesis:

“La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en el material vítreo de borotelurita-Na-Mg puede ser, por sus propiedades espectroscópicas, emisión estimulada en el amarillo”.

El presente capítulo aborda la caracterización espectroscópica de los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios borotelurita- Na-Mg dopados con cuatro (0.05, 0.5, 1.0 y 1.5 % molar) diferentes concentraciones del ion ópticamente activo y, en especial, se determina la posibilidad de acción láser de la línea  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , mediante los principales parámetros espectroscópicos determinados con los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  (con  $t = 2, 4, 6$ ) de acuerdo a la Metodología JO descrita en el capítulo 1.

Así mismo, se presenta un análisis del espectro de emisión para determinar las coorde-

nadas de cromaticidad para verificar el tipo de luz de cada una de las muestras vítreas de acuerdo a la temperatura de color correlacionada al fósforo emisor.

## 4.1. Experimental

Los vidrios de borotelurita-Na-Mg dopados con iones de  $Dy^{3+}$  fueron preparados por el método de enfriamiento del fundente. Los reactivos de partida fueron  $Mg(NO_3)_2$  (99 + %),  $Na_2CO_3$  (99 + %),  $B_2O_3$  (99 + %),  $TeO_2$  (99 + %) y  $Dy_2O_3$  (99 + %) de la compañía Aldrich Chemical. Las concentraciones de iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios borotelurita-Na-Mg fueron de 0.05, 0.5, 1.0 y 1.5 % molar indentificándolos, de aquí en adelante, como BTNMD005, BTNMD05, BTNMD10 y BTNMD15 respectivamente. Las mezclas se vertieron en un crisol de platino el cual se colocó en un horno eléctrico a una temperatura de 800 ° C durante 2 horas hasta fundirse homogéneamente. Posteriormente, el fundente se enfrió sobre un molde de acero inoxidable hasta alcanzar la temperatura ambiente. A continuación, las muestras fueron colocadas en una parrilla eléctrica por 3 horas a 300°C para eliminar tensiones térmicas y obtener estabilidad estructural, así como también para evitar la formación de grietas. Los vidrios BTNMD presentaron un color amarillo y un alto grado de homogeneidad, ver figura 4.1. Las muestras vítreas fueron cortadas y pulidas con calidad óptica para mediciones luminiscentes. La concentración de iones ópticamente activos fue calculada de los porcentajes en peso obtenidos por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés) y de las densidades de los materiales determinadas por el principio de Arquímedes con agua como líquido de inmersión. Las concentraciones finales de los iones de  $Dy^{3+}$  en las muestras BTNMD fueron  $5.57 \times 10^{19}$ ,  $5.33 \times 10^{19}$ ,  $8.81 \times 10^{19}$  y  $2.48 \times 10^{20}$  (iones/ $cm^3$ ) respectivamente. Las mediciones del índice de refracción de las muestras *BTNMD* se realizaron usando un equipo Metricon 2010, basado en el acoplamiento de prismas, con excitación de las muestras a 633 nm resultando ser 1.53 para cada uno de los vidrios BTNMD.

Los espectros de absorción se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer 1050.

Mientras que los espectros de fluorescencia y las vidas medias de las muestras fueron registradas utilizando un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3–22, equipado con una lámpara de  $Xe$  de 450 W, y una lámpara de  $Xe$  pulsada para medidas de tiempos de decaimiento. Los tiempos de decaimiento desde el nivel  ${}^4F_{9/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  se registraron en el modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0.01 ms y una ventana de muestra de 5 ms. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.



Figura 4.1: Vidrios BTNMD

## 4.2. Espectro de Absorción

Los espectros de absorción óptica de los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios boro-teluritas-Na-Mg fueron registrados en la región espectral de 400 a 1800 nm, y se muestran en la figura 4.2. Todos los espectros exhiben 7 bandas identificadas con las transiciones desde el estado base  ${}^6H_{15/2}$  hacia los estados excitados  ${}^6H_{11/2}$ ,  ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ ,  ${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2,1/2}$  y  ${}^4I_{15/2}$ , respectivamente. La transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$  destaca en el espectro de absorción ya que la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$  es la transición hipersensible de los iones de  $Dy^{3+}$  debido a su mayor interacción con los iones vecinos. De la figura 4.2 también se observa que el borde de absorción de la matriz vítrea BTNM comienza a aparecer desde 600 nm extendiéndose hacia el UV tal que las bandas de absorción de estados excitados más superiores del  $Dy^{3+}$  se despliegan enmascaradas. Notar que todas las transiciones NIR son intensas debido a que son transiciones permitidas por momento

angular y momento angular de espín ( $\Delta L = 0$  y  $\Delta S = 0$ ). Considerando la capa  $4f$  parcialmente llena, surgirá el efecto nefelauxético que es una medida de la covalencia del enlace del ion de  $TR^{3+}$ -oxígeno [54].

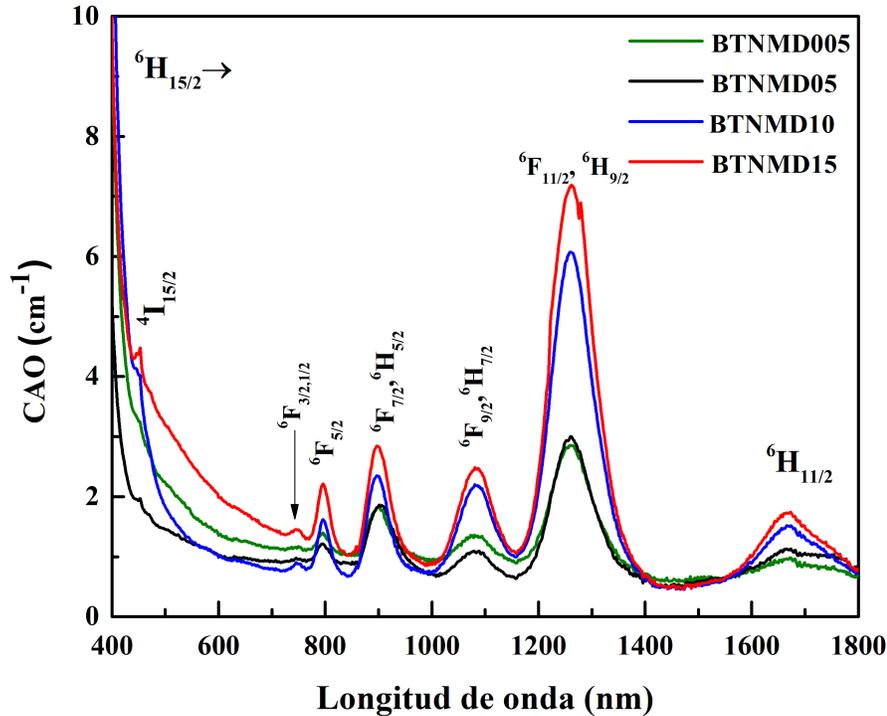


Figura 4.2: Espectros de absorción de los vidrios BTNM dopados con diferentes concentraciones de iones de  $Dy^{3+}$ . La intensidad está en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (CAO).

### 4.3. Análisis Judd-Ofelt

Los parámetros de intensidad,  $\Omega_t$ , se obtuvieron mediante un análisis sistemático de los espectros de absorción de los vidrios BTNMD, mostrados en la figura 4.2, siguiendo la metodología JO descrita en el capítulo 1. Con estos parámetros es posible obtener las principales propiedades radiativas de las matrices fosforescentes estudiadas.

Para obtener los parámetros de intensidad, en primer lugar, se deben determinar las intensidades de absorción experimentales,  $S_{exp}$ , para cada una de las transiciones observadas en el espectro. La expresión para  $S_{exp}$ , (1.5), requiere de las áreas de las bandas de absorción, las longitudes de onda baricentro o pico, el índice de refracción de la muestra,  $n$ , y la concentración de iones dopantes,  $N$ . Los parámetros de intensidad  $JO$  se obtuvieron con las  $S_{exp}$  y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos de acuerdo a las expresiones (B.11a), (B.11b) y (B.11c) reportadas en Anexo B. Mientras que las intensidades calculadas  $S_{de}$ , (1.8), se también con los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos para los iones de  $Dy^{3+}$  reportados en referencia [12] y los parámetros de intensidad  $JO$ , ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ).

Con los parámetros de intensidad  $JO$  y las intensidades de absorción experimentales y por dipolo eléctrico, se calculan las fuerzas del oscilador experimental ( $f_{exp}$ ) con la expresión (1.9) y las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico ( $f_{de}$ ) con la expresión (1.10) de cada una de las transiciones observadas en el espectro de absorción desde el estado basal hacia los diferentes estados excitados del sistema. Se procede a hacer el ajuste  $JO$  por mínimos cuadrados entre ambas cantidades. La calidad del ajuste se verifica con la raíz cuadrática media, rms (root mean squares) mostrada en la ecuación (1.16). La tabla 4.1 muestra las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico calculadas,  $f_{de}$ , y experimentales,  $f_{exp}$ , junto con los valores de las desviaciones rms (root mean squares) y los valores de los parámetros  $JO$ , de los vidrios BTNMD.

De la tabla 4.1, se observa que la transición hipersensible  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ , en los cuatro vidrios analizados, BTNMD, exhibe los más altos valores de intensidad. Así mismo se observa en la tabla que el parámetro  $\Omega_2$  decrece en el orden  $BTNMD05 > BTNMD10 > BTNMD005 > BTNMD15$ . Esto nos dice que las cuatro muestras tienen una alta covalencia y un alto entorno asimétrico alrededor del sitio del ion de  $Dy^{3+}$ . La magnitud de los parámetros de intensidad para los fósforos vítreos, BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10, sigue la tendencia  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ , mientras que para el vidrio BTNMD15

Tabla 4.1: Fuerzas del oscilador dipolar eléctrico calculadas ( $f_{de}$ ,  $\times 10^{-6} cm^2$ ) y experimentales ( $f_{exp}$ ,  $\times 10^{-6} cm^2$ ), parámetros de intensidad JO ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ,  $\times 10^{-20} cm^2$ ), rms del ajuste ( $\times 10^{-6} cm^2$ ) y longitud de onda baricentro ( $\lambda_b$ , nm).

Vidrio	BTNMD005			BTNMD05			BTNMD10			BTNMD15		
	$\lambda_b$	$f_{de}$	$f_{exp}$									
${}^6H_{15/2} \rightarrow$												
${}^6H_{11/2}$	1658	3.37	3.34	1669	2.85	2.85	1667	4.00	2.71	1664	4.10	2.78
${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	1270	25.96	25.96	1270	30.69	30.69	1269	31.10	21.10	1269	18.80	12.70
${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	1082	5.74	5.74	1082	5.76	5.77	1082	7.60	5.15	1082	6.08	4.12
${}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2}$	904	4.07	4.08	911	2.78	2.75	901	5.14	3.51	905	6.11	4.14
${}^4F_{5/2}$	797	1.79	1.78	797	0.85	0.80	799	2.16	1.49	798	3.20	2.18
${}^6F_{1/2} + {}^6F_{3/2}$	745	0.34	0.40	744	0.16	0.16	747	0.41	0.28	746	0.61	0.42
${}^4I_{15/2}$	451	1.08	0.92	453	0.83	0.82	450	0.53	0.36	451	1.46	0.99
	$\Omega_2 = 30.86 \pm 0.06$			$\Omega_2 = 35.98 \pm 0.01$			$\Omega_2 = 33.54 \pm 0.01$			$\Omega_2 = 21.09 \pm 0.01$		
	$\Omega_4 = 5.78 \pm 0.09$			$\Omega_4 = 8.87 \pm 0.02$			$\Omega_4 = 7.80 \pm 0.01$			$\Omega_4 = 1.69 \pm 0.01$		
	$\Omega_6 = 4.44 \pm 0.06$			$\Omega_6 = 2.12 \pm 0.04$			$\Omega_6 = 5.07 \pm 0.03$			$\Omega_6 = 7.49 \pm 0.01$		
	rms=0.02			rms=0.02			rms=3.99			rms=2.60		

es  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ . Todos los vidrios exhiben el parámetro  $\Omega_2$  como el más alto, que está relacionado con la covalencia del enlace  $Dy^{3+} - O$  y la asimetría alrededor de los iones de  $Dy^{3+}$  [55].

El parámetro  $\Omega_4$  presentó un valor significativo en tres de los cuatro fósforos vítreos (BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10), indicando posiblemente que estos tres vidrios presentan una buena rigidez, mientras que en la muestra BTNMD15, la rigidez es menor, dado el valor de  $\Omega_4$ .

Por otro lado, se sabe que el parámetro  $\Omega_6$  estima el acoplamiento vibracional de la red con los estados electrónicos del ion dopante, para nuestro caso,  $Dy^{3+}$ . El grado de acoplamiento ion-red es moderado para los vidrios BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10, evidenciando una baja carga térmica. Sin embargo, para el vidrio BTNMD15 el parámetro de intensidad  $\Omega_6$  es mayor, debido a la mayor concentración de iones dopantes.

## 4.4. Espectro de fluorescencia y propiedades radiativas

Los espectros de fluorescencia de los vidrios BTNMD fueron registrados en el rango de longitud de onda de 420 a 780 nm, con una longitud de onda de excitación de 386 nm, y se presentan en la figura 4.3. Los espectros de fluorescencia exhiben cuatro emisiones identificadas con las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (azul),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (amarilla),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (roja),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (IR) con longitudes de onda en alrededor de 480, 573, 661 y 750 nm aproximadamente. La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  es hipersensible y su intensidad es fuertemente influenciada por el entorno cercano de los iones de  $Dy^{3+}$ , infiriendo que dicha transición es la que presenta mayor posibilidad de acción láser de los iones de  $Dy^{3+}$ .

El espectro de excitación de la emisión amarilla (572 nm) fue registrado del vidrio BTNMD05. Exhibe las transiciones desde del estado base  ${}^6H_{15/2}$  a los niveles  ${}^4K_{15/2}$  (322 nm),  ${}^4I_{9/2}$  (337 nm),  ${}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$  (348 nm),  ${}^4I_{11/2}$  (363 nm),  ${}^4P_{3/2} + {}^6P_{5/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4M_{19/2,21/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$  (386 nm),  ${}^4G_{11/2}$  (423 nm),  ${}^4I_{15/2}$  (451 nm) y  ${}^4F_{9/2}$  (469 nm) ver figura 4.4 .

Bajo una excitación de 386 nm, la intensidad de la emisión de los iones de  $Dy^{3+}$  en 572 nm se incrementa con el aumento de la concentración de estos, y alcanza un valor máximo al 0.5 % mol, ver figura 4.5. Una mayor concentración de iones de  $Dy^{3+}$  conduce a una disminución de la intensidad de emisión. Se encontró que la concentración óptima de iones de  $Dy^{3+}$  en el vidrio BTNM es 0.5 % mol, y se denomina concentración crítica. La disminución de la intensidad de la luminiscencia más allá de la concentración crítica se denomina extinción luminiscente por concentración (ELC). De acuerdo con la teoría de Dexter [56], el ELC se produce principalmente por la transferencia de energía entre iones de  $Dy^{3+}$ .

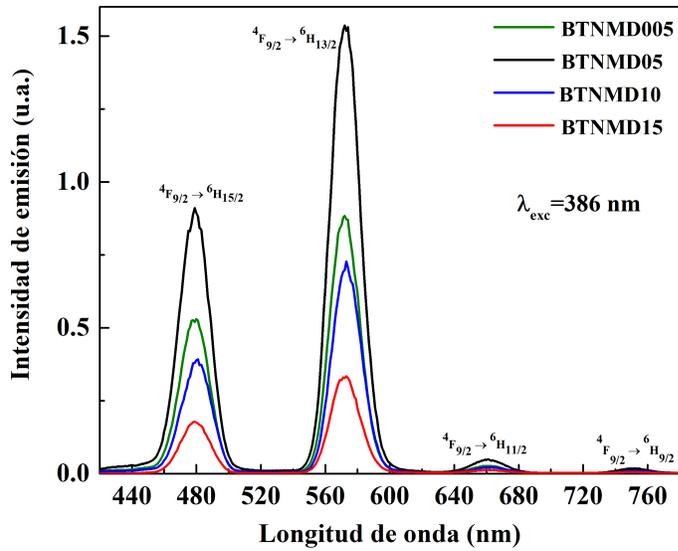


Figura 4.3: Espectro de fluorescencia de los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD.

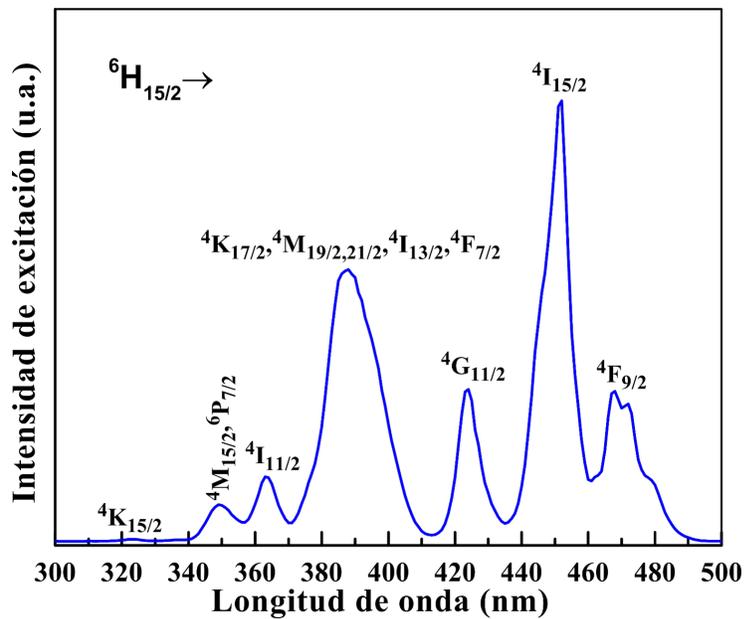


Figura 4.4: Espectro de excitación registrado a 572 nm para el vidrio BTNMD05.

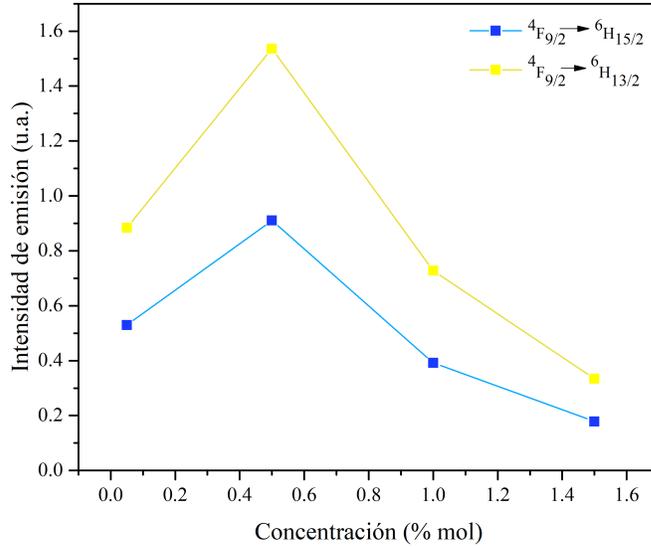


Figura 4.5: Extinción de la luminiscencia por concentración para las transiciones  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$  (azul) y  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$  (amarilla).

El esquema de niveles de energía construido con las longitudes de onda baricentro de las bandas observadas en los espectros de emisión y absorción de los iones de  $Dy^{3+}$ , en los vidrios BTNMD, se muestra en la figura 4.6. Después de excitar a los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD a 386 nm, correspondiente a la transición  $6H_{15/2} \rightarrow 4K_{17/2} + 4F_{7/2} + 4I_{13/2}$ , se presenta un decaimiento multifonónico hacia el nivel  $4F_{9/2}$ , desde donde se presentan emisiones correspondientes a las transiciones  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ ,  $6H_{13/2}$ ,  $6H_{11/2}$  y  $6H_{9/2}$ . Una vez que los iones de  $Dy^{3+}$  se relajan hasta los niveles  $6H_J$  ( $J = 13/2, 11/2, 9/2$ ) se presenta un decaimiento no radiativo hacia el estado basal  $6H_{15/2}$ , recuperándose la estabilidad del sistema. Debido a condiciones de resonancia, es posible que una relajación cruzada entre las transiciones  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{9/2}$ ,  $6F_{11/2}$  y  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ ,  $6F_{3/2}$ . Tal proceso de re absorción posiblemente sea la responsable de la extinción de la luminiscencia por concentración.

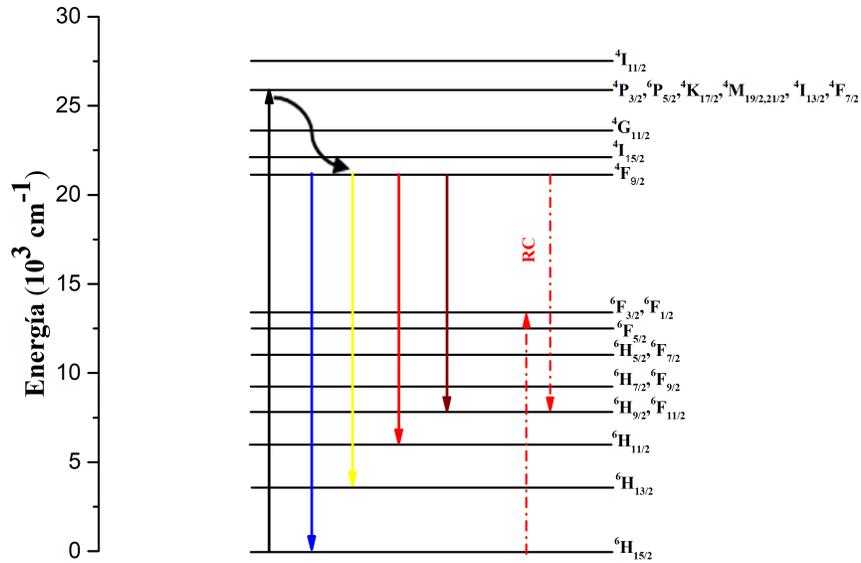


Figura 4.6: Diagrama de niveles de energía que muestra el proceso de excitación (línea negra) y las emisiones observadas (líneas: azul, amarillo, rojo y marrón) del  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD. La flecha punteada indica el posible mecanismo de transferencia de energía. La flecha curvada representa transiciones no-radiativas.

#### 4.4.1. Parámetros espectroscópicos

Conociendo los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  se pueden calcular los principales parámetros radiativos de las emisiones desde el nivel  $4F_{9/2}$  observados en el espectro de emisión, ver figura 4.3, los cuales aparecen enlistados en la tabla 4.2: probabilidades de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica,  $A_{de}$ , distribución de fluorescencia,  $\beta$ , vida media radiativa,  $\tau_{rad}$ , vida media experimental,  $\tau_{exp}$ , y el rendimiento cuántico  $\eta$ . Es importante observar que en la tabla 4.2 no se enlistan las probabilidades de transición radiativa por contribución dipolar magnética,  $A_{dm}$ , ya que por reglas de selección, ninguna de las transiciones de emisión presenta contribución dipolar magnética.

También observamos las distribuciones de fluorescencia,  $\beta$ , de la transición amarilla en los cuatro vidrios, son mayores a los que presentan las transiciones restantes, mostrando que dicha transición puede ser línea láser en el amarillo. La eficiencia cuántica,  $\eta$ , del nivel  ${}^4F_{9/2}$  es superior al 80% en los vidrios BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10, y disminuye drásticamente hasta un 50.4% en el vidrio BTNMD15, ver tabla 4.2. Este hecho se puede atribuir al incremento de la razón de transición no radiativa ( $W_{NR} = \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_r}$ ) de  $185.6s^{-1}$  (vidrio BTNMD005),  $119.6s^{-1}$  (vidrio BTNMD05) y  $366.1s^{-1}$  (vidrio BTNMD10) hasta  $2331.0s^{-1}$  (vidrio BTNMD15). Tal incremento de  $W_{NR}$  socava la emisión láser en el amarillo. De hecho, la baja eficiencia cuántica del nivel de luminiscencia  ${}^4F_{9/2}$  en el vidrio con el mayor contenido de  $Dy^{3+}$  revela que dicha emisión podría verse sustancialmente afectada por los procesos de relajación cruzada, lo cual concuerdan con los resultados obtenidos en los espectros de fluorescencia, i.e. con el ELC en las muestras BTNMD10 y BTNMD15, ver Figura 4.3.

Tabla 4.2: Parámetros radiativos de las transiciones de fluorescencia desde el nivel  ${}^4F_{9/2}$ : longitud de onda baricentro, ( $\lambda_b, nm$ ), probabilidad de emisión radiativa por dipolo eléctrico, ( $A_{de}, s^{-1}$ ), distribución de fluorescencia, ( $\beta$ ), vida media radiativa, ( $\tau_{rad}, \mu s$ ), vida media experimental, ( $\tau_{exp}, s$ ), y eficiencia cuántica, ( $\eta, \%$ ) para los vidrios BTNMD.

Vidrio	Transición	$\lambda_b$	$A_{de}$	$\beta$	$\tau_{rad}$	$\tau_{exp}$	$\eta$	
BTNMD005	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	478	147.06	0.11	725	639	88.03
		${}^6H_{13/2}$	573	1018.11	0.74			
		${}^6H_{11/2}$	662	111.32	0.08			
		${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	750	56.19	0.04			
		${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	858	26.18	0.02			
		${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	1020	6.77	0.01			
		${}^6F_{5/2}$	1200	11.92	0.01			
		${}^6F_{3/2,1/2}$	1370	0.14	0.00			
				1				
BTNMD05	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	478	97.39	0.07	686	634	92.40
		${}^6H_{13/2}$	573	1114.41	0.76			
		${}^6H_{11/2}$	662	127.54	0.09			
		${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	750	64.05	0.04			
		${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	858	31.46	0.02			
		${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	1010	8.46	0.01			
		${}^6F_{5/2}$	1200	13.91	0.01			
		${}^6F_{3/2,1/2}$	1370	0.16	0.00			
				1				
BTNMD10	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	480	171.74	0.11	653	527	80.69
		${}^6H_{13/2}$	574	1121.60	0.73			
		${}^6H_{11/2}$	663	121.60	0.08			
		${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	752	63.10	0.04			
		${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	862	31.55	0.02			
		${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	1030	8.36	0.01			
		${}^6F_{5/2}$	1200	12.88	0.01			
		${}^6F_{3/2,1/2}$	1340	0.19	0.00			
				1				
BTNMD15	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	479	211.90	0.18	851	429	50.36
		${}^6H_{13/2}$	573	809.45	0.69			
		${}^6H_{11/2}$	662	79.80	0.07			
		${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	751	41.61	0.04			
		${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	860	18.23	0.01			
		${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	1020	4.75	0.00			
		${}^6F_{5/2}$	1200	8.15	0.01			
		${}^6F_{3/2,1/2}$	1340	0.12	0.00			
				1				

#### 4.4.2. Caracterización radiativa de la transición láser

$${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$$

La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  es de especial interés por sus posibilidades para las emisión láser. Una transición láser eficiente se caracteriza por una gran sección transversal de emisión estimulada, y en el presente trabajo, los vidrios BTNMD exhiben un alto valor.

En la tabla 4.3 se enlistan los principales parámetros radiativos de la línea láser para los vidrios estudiados y diferentes vidrios boroteluritas dopados con iones de  $Dy^{3+}$  para su comparación. Tales como la vida media radiativa ( $\tau_{rad}$ ), la sección eficaz de emisión estimulada pico ( $\sigma_{em}^p$ ), las razones de distribución de fluorescencia experimental ( $\beta_{exp}$ ) y radiativa ( $\beta$ ), la eficiencia cuántica ( $\eta$ ), el ancho de banda efectivo ( $\Delta\lambda_{eff}$ ), el ancho de banda de ganancia ( $\sigma_{em}^p \times \Delta\lambda_{eff}$ ) y la ganancia óptica ( $\sigma_{em}^p \times \tau_{rad}$ ).

Tabla 4.3: Parámetros radiativos de la emisión  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  en el los vidrios BTNMD y en diferentes matrices boroteluritas reportadas en la literatura para su comparación: Vida media radiativa ( $\tau_{rad}, \mu s$ ), vida media radiativa experimental ( $\tau_{exp}, \mu s$ ), eficiencia cuántica ( $\eta, \%$ ), razones de distribución de fluorescencia experimental y radiativa ( $\beta_{exp}, \beta$ ), ancho de banda efectivo ( $\Delta\lambda_{eff}, nm$ ), sección eficaz de emisión estimulada pico ( $\sigma_{em}^p, \times 10^{-21}, cm^2$ ), ancho de banda de ganancia ( $\sigma_{em}^p \times \Delta\lambda_{eff}, \times 10^{-27} cm^3$ ) y ganancia óptica ( $\sigma_{em}^p \times \tau_{rad}, \times 10^{-25} cm^2 \cdot s$ ).

Vidrio	$\tau$	$\tau_{rad}$	$\eta$	$\beta_{exp}$	$\beta$	$\Delta\lambda_{eff}$	$\sigma_{emi}^p$	$\sigma_{emi}^p \times \Delta\lambda_{eff}$	$\sigma_{emi}^p \times \tau_{rad}$
BTNMD005	639	725	88.1	0.60	0.74	22.91	2.78	6.38	20.21
BTNMD05	634	686	92.4	0.63	0.76	23.06	2.95	6.79	20.22
BTNMD10	527	653	80.7	0.61	0.73	22.01	3.14	6.91	20.50
BTNMD15	429	851	50.4	0.59	0.69	22.73	2.22	5.04	18.87
OFBTDy05 [54]	175	260	67.3	0.58	0.65	16.23	4.91	7.98	12.80
OFBTDy10 [54]	142	155	91.6	0.66	0.68	16.28	7.65	12.4	11.90
AEBTDy1.5 [57]	235	322	72.0	0.74	0.62	16.07	3.33	5.35	10.72
0.05DZTFB[54]	797	1090	73.1	0.51	0.61	6.25	5.63	3.52	44.87
BTLN0.5D [55]	414	1043	39.7	0.57	0.65	4.09	8.44	3.42	34.94

Es evidente un fuerte acoplamiento electrón-fonón debido a los altos valores obtenidos para  $\Delta\lambda_{eff}$  (22.01-23.06 nm) comparados con aquellos valores reportados para los vidrios

OFBTDy05 [54], OFBTDy10 [54], AEBTDy1.5 [57], 0.05DZTFB [54] y BTLN0.5D [55], independientemente de la concentración de iones dopantes. Por otro lado, los anchos de banda de ganancia de los vidrios estudiados presentan valores similares entre ellos y con aquellos reportados para los vidrios OFBTDy05 [54] y AEBTDy1.5 [57], más grandes que los valores reportados para los vidrios 0.05DZTFB [54] y BTLN0.5D [55], y más pequeños que el valor reportado para el vidrio OFBTDy10 [54]. Mientras que el coeficiente de ganancia óptica de los vidrios BTNMD005, BTNMD05, BTNMD10 y BTNMD15 presentan valores muy superiores a los valores reportados para los vidrios OFBTDy05 [54], OFBTDy10 [54] y AEBTDy1.5 [57], pero mucho más bajo que los reportados en los vidrios 0.05DZTFB y BTLN0.5D [54], [55]. Estos efectos pueden estar asociados a las razones de los iones modificadores y a la concentración de iones dopantes. Los valores de la sección eficaz de emisión estimulada pico para la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  en los vidrios BTNMD se determinaron utilizando las expresiones especificadas en el capítulo 1, y se encontró que son 2.78, 2.95, 3.14 y  $2.22 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ , respectivamente, para los vidrios BTNMD005, BTNMD05, BTNMD10 y BTNMD15. El valor más alto de  $\sigma_{em}^p$  en los vidrios estudiados se obtuvo para el vidrio BTNMD10. Así mismo son comparables con el valor reportado para el vidrio AEBTDy1.5 [57], pero más pequeños que aquellos reportados para los vidrios OFBTDy05 y OFBTDy10 [54], 0.05DZTFB [54] y BTLN0.5D [55]. Los espectros de  $\sigma_{em}(\lambda)$  para la emisión amarilla se muestran en la figura 4.7. Las distribuciones de fluorescencia ( $\beta_{exp}$  y  $\beta$ ) de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  son superiores a 0.50, lo que indica que los vidrios podrían utilizarse para una emisión láser en el amarillo. Así mismo, los valores de las distribuciones de fluorescencia  $\beta_{exp}$  están de acuerdo con los valores  $\beta$  calculados teóricamente usando la teoría Judd-Ofelt. Tales distribuciones de fluorescencia son comparables con los reportados en la literatura [54, 55, 57].

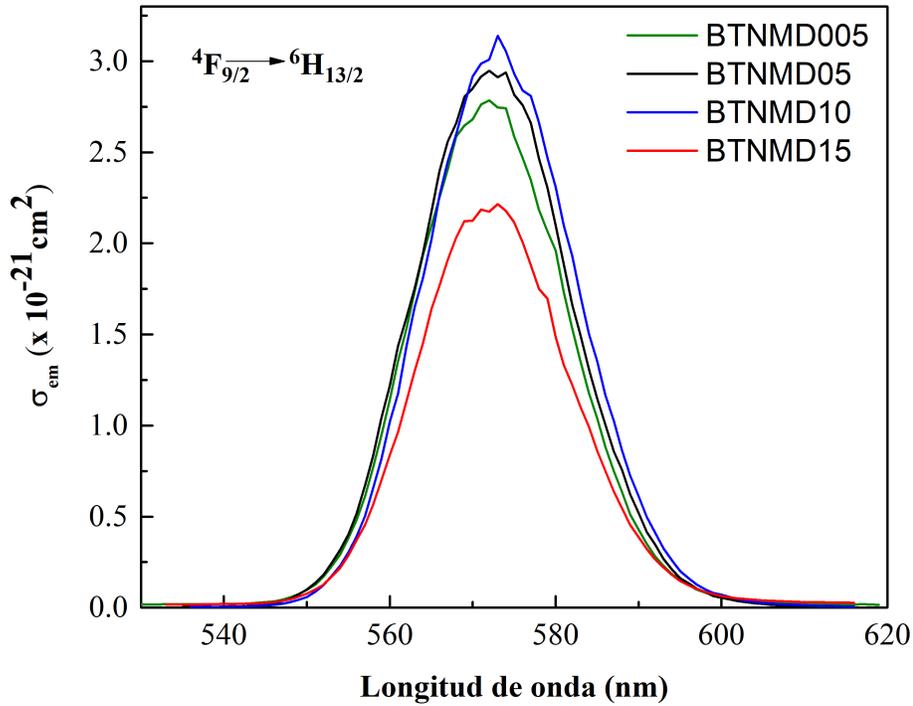


Figura 4.7: Espectros de la sección eficaz de emisión estimulada para la emisión amarilla  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD con excitación en 386 nm.

Del análisis comparativo con otros fósforos vítreos, se puede inferir que los valores del ancho de banda de ganancia, coeficiente de ganancia óptica y las distribuciones de fluorescencia de la transición láser  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  en los vidrios BTNMD, ponen en evidencia un comportamiento radiativo que permite lograr una inversión de población en el nivel emisor láser ( ${}^4F_{9/2}$ ), adecuado para desencadenar una buena amplificación óptica, y acompañada de una escasa disipación de energía no-radiativa.

## 4.5. Análisis espectral de decaimiento temporal

Los perfiles de decaimiento temporal fueron registrados para la emisión de  $Dy^{3+}$  en 572 nm, emisión amarilla  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , con diferentes concentraciones de iones de  $Dy^{3+}$ , excitados a 386 nm, ver figura 4.8. La evolución del decaimiento de la emisión no sigue una función exponencial simple, para lo cual se estimó el tiempo de decaimiento efectivo,  $\tau$ , de acuerdo con la ecuación 4.1:

$$\tau = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (4.1)$$

Se encontró que dichos tiempos de decaimiento disminuyen de 0.639 a 0.429 ms con aumento de contenido de disprosio (ver Figura 4.8), como consecuencia de un incremento de la migración de energía entre los iones de  $Dy^{3+}$  a través de procesos de relajación cruzada. Tales procesos de relajación cruzada involucran las transiciones resonantes  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$  y  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$ , y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  y  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$  [58]. Los decaimientos se ajustaron utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama [59] para evaluar el parámetro de transferencia de energía entre los iones de  $Dy^{3+}$  en función del contenido de iones de  $Dy^{3+}$  para el mecanismo de transferencia de energía dominante. El decaimiento temporal de la emisión amarilla fue ajustada usando la expresión [60] :

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_{Dy}^0} - \gamma_m \left(\frac{t}{\tau_{Dy}^0}\right)^{\frac{3}{m}}\right] \quad (4.2)$$

donde  $I_0$  es la intensidad en  $t = 0$ ,  $\gamma_m$  valora la transferencia de energía entre los iones de  $Dy^{3+}$  en acoplamiento eléctrico dipolo-dipolo (dd,  $m = 6$ ), dipolo-cuadrupolo (dq,  $m = 8$ ) o cuadrupolo-cuadrupolo (qq,  $m = 10$ ). Los mejores ajustes se encontraron para la interacción eléctrica dd, para la cual  $\gamma_6$  aumenta con el contenido de  $Dy^{3+}$ : 0.36 para el vidrio BTNMD005, 0.46 para el vidrio BTNMD05, 0.76 para el vidrio BTNMD10 y 1.58 para el vidrio BTNMD15, ver figuras 4.9 a), b), c) y d) respectivamente.

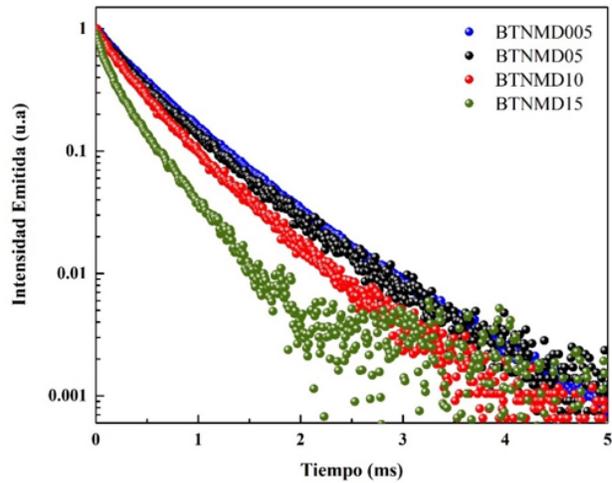


Figura 4.8: Perfiles de decaimiento temporal de la emisión de  $Dy^{3+}$  (573 nm) en los vidrios BTNMD005, BTNMD05, BTNMD10 y BTNMD15 excitados a 386 nm.

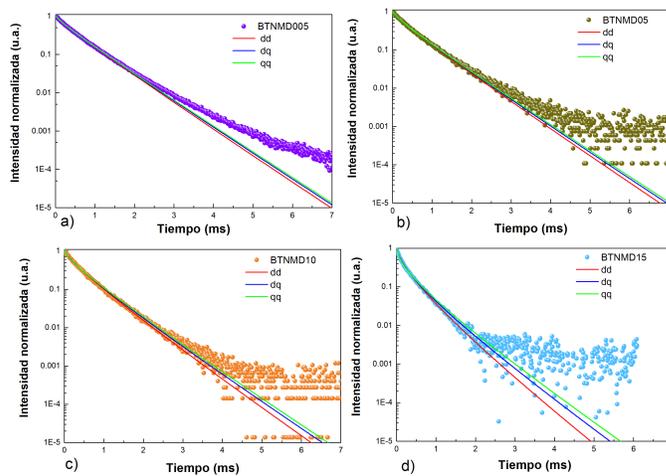


Figura 4.9: Decaimientos temporales ajustados por el modelo de Inokuti-Hirayama para las interacciones eléctricas dd, dq y qq en los vidrios a) BTNMD005, b) BTNMD05, c) BTNMD10 y d) BTNMD15.

## 4.6. Caracterización fotométrica

Debido a la capacidad de los iones de  $Dy^{3+}$  para la generación de luz blanca, se realizó un análisis cuantitativo del color emitido, a partir de su espectro de emisión, usando el sistema de la Comisión Internacional de Iluminación, CIE: Commission internationale de l'éclairage, por sus siglas en francés. El sistema CIE1931 se basa en la elección de tres colores primarios ideales (rojo, verde y azul) como colores patrón, cuyas mezclas generan los demás colores del espectro visible. Los valores que caracterizan dichas mezclas son llamados valores triestímulos, y permiten describir el estímulo cromático de la emisión. Los triestímulos definidos por la CIE son identificados con los parámetros dependientes de la longitud de onda  $X(\lambda)$ ,  $Y(\lambda)$  y  $Z(\lambda)$ . Las coordenadas de color de un material pueden tratarse como parámetros importantes para la aplicación de W-LEDs. Las coordenadas de cromaticidad CIE de los vidrios BTNM dopados con iones de  $Dy^{3+}$  se encuentran en la región blanca neutral, ver figura 4.10. Por lo tanto, los vidrios BTNMD se podría utilizar para aplicaciones de dispositivos de emisión de luz blanca.

Las coordenadas de cromaticidad y la temperatura de color correlacionada (CCT) se calcularon para las emisiones totales de los vidrios BTNMD excitados a 386 nm. Los valores CCT se obtuvieron usando la ecuación aproximada de McCamy [61] la cual está dada de la siguiente manera:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (4.3)$$

donde  $n = (x - 0.332)/(y - 0.1858)$ .

Los vidrios BTNMD dopados con concentraciones de 0.05, 0.5, 1.0 y 1.5 % mol de  $Dy^{3+}$  emiten luz blanca neutral de 4683, 4621, 4342 y 4311 K, respectivamente, con coordenadas de cromaticidad de (0.3607, 0.4040), (0.3630, 0.4046), (0.3754, 0.4129) y (0.3782, 0.4207).

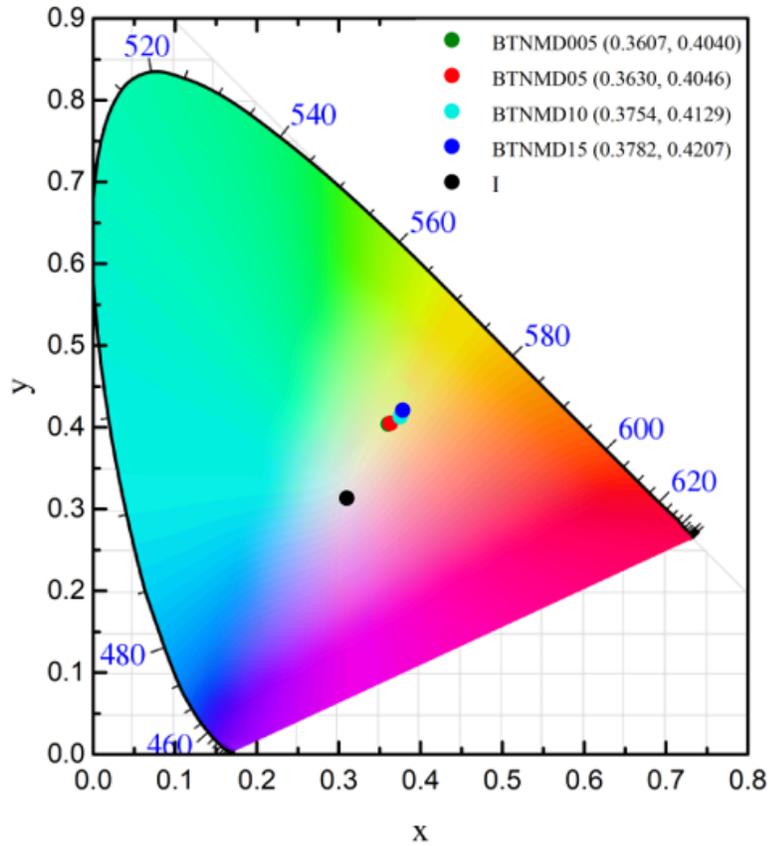


Figura 4.10: Coordenadas de cromaticidad en el diagrama CIE1931 de las emisiones de los vidrios BTNMD excitados a 386 nm.

En la tabla 4.4 se enlistan las coordenadas cromáticas, la temperatura de color correlacionada y la emisión de color para los vidrios estudiados y diferentes vidrios óxidos dopados con iones de  $Dy^{3+}$  para su comparación. Se puede observar que los vidrios BTNMD estudiados en el presente trabajo exhiben una emisión de luz blanca neutral como en los vidrios CBTBiD [62], OCBTDy15 [56] y AEBTDy1.0 [57], que de igual manera son vidrios boroteluritas con concentraciones de 1.0, 1.5 y 1.0 % mol de  $Dy^{3+}$ , respectivamente, y cuyas temperaturas de color son muy similares. Finalmente, se comparó con un vidrio fosfato dopado con iones de  $Dy^{3+}$  (NZP2D [63]), ya que estos vidrios se caracterizan por ser muy versátiles en la industria de la iluminación. Vemos que su emisión es blanca neutral y las

coordenadas cromáticas son muy similares a las de los vidrios BTNMD005 y BTNMD05.

Tabla 4.4: Comparación de coordenadas de color CIE1931  $(x, y)$ , temperatura de color correlacionada ( $CCT, K$ ) en vidrios dopados con iones de  $Dy^{3+}$  emisores de luz blanca neutral.

Vidrio	CIE	CCT	Emisión de color
BTNMD005	(0.3607, 0.4040)	4683	Blanca neutral
BTNMD05	(0.3630, 0.4046)	4621	Blanca neutral
BTNMD10	(0.3754, 0.4129)	4342	Blanca neutral
BTNMD15	(0.3782, 0.4207)	4311	Blanca neutral
NZP2D [63]	(0.362 , 0.404 )	4647	Blanca neutral
OCBTDy15[56]	(0.37 , 0.35 )	4113	Blanca neutral
AEBTDy1.0 [57]	(0.362 , 0.387 )	4571	Blanca neutral
CBTBiD [62]	(0.3917, 0.4410)	4133	Blanca neutral

Derivado de lo anterior, se puede entender que las coordenadas de color no solo dependen de la composición química del vidrio hospedador, sino que también dependen de la concentración del ion ópticamente activo, para nuestro caso,  $Dy^{3+}$ . A baja concentración de iones de  $Dy^{3+}$  (vidrios BTNMD005 y BTNMD05), las coordenadas de color se encuentran hacia la región de luz blanca fría, y alta concentración de iones de  $Dy^{3+}$  (vidrios BTNMD10 y BTNMD15), las coordenadas de color se encuentran hacia la región amarilla. Esto puede deberse a variaciones de la relación de intensidades de la emisión amarilla a la emisión azul (AM/AZ) con la variación de la concentración de iones de  $Dy^{3+}$  [56]. Para nuestro caso, la razón de intensidades (AM/AZ) es 1.86-1.87 en los vidrios con más alto contenido de  $Dy^{3+}$  (vidrios BTNMD10 y BTNMD15) y 1.67-1.69, para los vidrios con más bajo contenido de  $Dy^{3+}$  (vidrios BTNMD005 y BTNMD05).

## 4.7. Conclusiones

Se prepararon cuatro diferentes vidrios de Boro-Telurita-Sodio-Magnesio dopados con diferentes concentraciones de iones de  $Dy^{3+}$  (BTNMD) utilizando la técnica de enfriamiento del fundente. Las propiedades ópticas de los vidrios se estudiaron mediante un análisis de mediciones espectrales de absorción, emisión y decaimiento temporal.

Los parámetros evaluados a partir de los datos espectrales de absorción, y parámetros de intensidad  $\Omega_t$ , revelaron que la naturaleza de enlace entre los iones de  $Dy^{3+}$  y los iones ligando es covalente, debido al alto valor de parámetro  $\Omega_2$  que exhibieron los cuatro vidrios estudiados. La predominante emisión amarilla hipersensible de los iones  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD es debida principalmente a una significativa pérdida centrosimétrica de los sitios de  $Dy^{3+}$ .

El grado de acoplamiento ión-red es moderado para los vidrios BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10, evidenciando una baja carga térmica. Sin embargo, para el vidrio BTNMD15 el parámetro de intensidad  $\Omega_6$  es mayor, debido a la mayor concentración de iones dopantes.

La transición de emisión  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  de los iones de  $Dy^{3+}$  en los vidrios BTNMD presentó la mayor distribución de fluorescencia, concluyendo de esta manera que es la transición con mayor posibilidad de acción láser.

La eficiencia cuántica del nivel de luminiscencia  ${}^4F_{9/2}$  es mayor al 80 % en los vidrios BTNMD005, BTNMD05 y BTNMD10.

Los tiempos de decaimiento de la emisión amarilla  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , bajo una excitación de 386 nm, se reduce de 0.639 a 0.429 ms con el incremento en la concentración de disprosio, debido a la migración de energía entre los iones de  $Dy^{3+}$  a través de procesos de relajación cruzada.

A partir de las secciones eficaces de emisión estimulada, ancho de banda de ganancia y ganancia óptica, se puede concluir que el vidrio BTNMD10, excitado en 386 nm, puede ser el más adecuado como material luminiscente para aplicación láser en el amarillo (572 nm).

A partir de las coordenadas de color CIE y las temperaturas de color, CCT, de la luz emitida por los vidrios BTNMD excitados en 386 nm, se concluye que por su ubicación en la región blanco neutro, con temperaturas correlacionadas en el rango de 4311- 4682 K, los vidrios estudiados pueden ser excelentes candidatos para fósforos vítreos blancos con aplicación en tecnología W-LEDs.

# Anexos

# Anexo A

## Reglas de selección

### A.1. Regla de Laporte

La Regla de Laporte es una regla de selección para partículas que obedecen la distribución de Fermi-Dirac y se aplica a sistemas atómicos o moleculares para verificar la pérdida o permanencia de simetría. En particular, en los sistemas  $4f \rightarrow 4f$ , la Regla de Laporte fue factor fundamental para demostrar la pérdida de centro de inversión por efecto del campo ligando que permite la mezcla de estados de paridad contraria, la cual posibilita tales transiciones.

Cuando un fotón incidente es absorbido por un electrón, el electrón puede ser promovido desde su nivel basal hacia algún estado excitado propio del sistema. Aunque hay múltiples estados excitados no todas las transiciones son permitidas.

$s \leftrightarrow p, p \leftrightarrow d, d \leftrightarrow f$	Permitidas
$s \leftrightarrow d, p \leftrightarrow f$	Prohibidas
$s \leftrightarrow s, p \leftrightarrow p, d \leftrightarrow d, f \leftrightarrow f$	Prohibidas

Figura A.1: Diagrama de transiciones permitidas y prohibidas.

Las reglas de selección describen las transiciones que están permitidas, y reflejan las restricciones impuestas a los cambios de estado para un átomo o molécula durante una transición electrónica. Las transiciones permitidas son aquéllas que ocurren con un cambio en la paridad que define el número cuántico  $l = \pm 1$  por un observable de paridad impar.

En tales condiciones las transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$  son prohibidas por observable de paridad impar por reglas de selección como se observa en la figura A.1. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por dipolo eléctrico de simetría impar,  $\hat{P} = -e \sum_i \hat{r}_i$ , como resultado de la mezcla de estados  $4f$  con estados de la configuración inmediata superior parcialmente llena,  $5d$ , para verificar:

$$\langle \Psi_{par} | \hat{P} | \Psi_{impar} \rangle = a$$

$$\langle \Psi_{impar} | \hat{P} | \Psi_{par} \rangle = a$$

Lo anterior indica que, bajo la acción de un observable de paridad impar como el dipolo eléctrico, los estados pares sólo pueden interactuar con estados impares y los estados impares sólo con estados pares.

## A.2. Regla de Espín

El spin total  $S$  no debe cambiar durante una transición electrónica, por lo tanto,  $\Delta S = 0$ . Por lo general las bandas que violan esta regla son muy débiles debido a su baja probabilidad.

Una transición permitida no debe implicar ningún cambio en el estado de espín. Esto se debe a que la radiación electromagnética por lo general no puede cambiar la orientación relativa de un electrón, y consecuentemente un cambio en la multiplicidad del espín está prohibida, ver figura A.2.

Dicho en otras palabras, solo un electrón puede estar implicado en una transición, como en el caso de la transición  $4f \rightarrow 5d$  del  $Ce^{3+}$ .

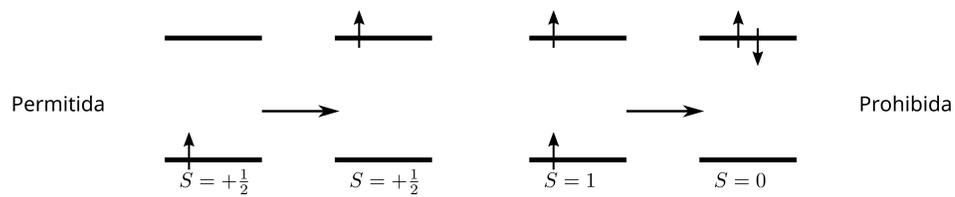


Figura A.2: Multiplicidad del espín.

# Anexo B

## Ajuste Judd-Ofelt

### Determinación de los parámetros Judd-Ofelt por el método de mínimos cuadrados

Los parámetros de intensidad JO a determinar son  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  para ello se considera la siguiente ecuación inicial:

$$f_{de} = cte \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle A || U^{(t)} || B \rangle|^2 = cte \cdot (\Omega_2 U_2^2 + \Omega_4 U_4^2 + \Omega_6 U_6^2) \quad (\text{B.1})$$

donde  $|\langle A || U^{(t)} || B \rangle|^2$  son los cuadrados de los elementos de matriz asociados del operador tensorial unitario  $U^{(t)}$  (con  $t = 2, 4$  y  $6$ ) para una transición dipolar eléctrica específica del ion lantánido y son obtenidos atendiendo a la regla de selección  $t \leq 2l$ , con  $l = 1, 2, 3$ , para estados  $4f$ . Como estos elementos de matriz prácticamente constantes con respecto a la red que contiene al ion de  $TR^{3+}$ , pueden ser usados aquéllos reportados por varios autores.

La relación (B.1) puede definir una función lineal cuyas variaciones son posibles de ajustar al considerarla como una expresión polinomial del tipo:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \quad (\text{B.2})$$

donde los términos  $a_0, a_1 \dots, a_n$  son constantes y  $n$  define el grado del polinomio.

Usando la relación (B.2), los parámetros de intensidad  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  en la expresión (B.1) pueden ser determinados a partir del polinomio:

$$y = a_2\Omega^{(2)} + a_4\Omega^{(4)} + a_6\Omega^{(6)} \quad (\text{B.3})$$

Siendo  $a_2, a_4, a_6$  los coeficientes de los parámetros de intensidad,  $\Omega^{(t)}$ . Entonces el grado de este polinomio es  $n = 6$ . Sin embargo, podemos considerar a la expresión (B.3) como una recta tridimensional, en la cual los coeficientes  $\Omega^{(t)}$  se les asume como presentes en espacios vectoriales linealmente independientes.

Las variaciones,  $\delta_i$ , entre los puntos de los datos reales obtenidos del evento,  $Y_i$ , y los valores esperados de la recta “tridimensional” definida en (B.3),  $y_i$ , serán:

$$\delta_i = Y_i - y = Y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2 - \dots - a_nx_i^n \quad (\text{B.4})$$

El número de parejas para cada evento  $i$  es  $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i)$ . Asumamos que  $f_{de} \rightarrow y_i$ ,  $f_{exp} \rightarrow Y_i$ ,  $x_i \rightarrow \Omega_t$  y  $a_i \rightarrow U_t^2$ , entonces el ajuste por mínimos cuadrados es el método indicado para determinar las variables desconocidas  $x_i \rightarrow \Omega_t$ . Identificando los términos de interés, se construye la expresión para el cálculo de las variaciones entre los valores esperados ( $y_i$ ) y los observados ( $Y_i$ ):

$$\delta_i = f_{exp_i} - f_{de_i} = f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i \quad (\text{B.5})$$

cuyo cuadrado es:

$$[\delta_i]^2 = [f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \quad (\text{B.6})$$

La suma de los cuadrados de las variaciones individuales  $[\delta_i]^2$  entre los valores esperados  $f_{de}$  (B.1), y los observados  $f_{exp}$  (1.9) será:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [\delta_i]^2 = \sum_{i=1}^N [f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \quad (\text{B.7})$$

El proceso de ajuste para determinar la mejor de las rectas (B.3), consiste en minimizar las variaciones definidas en (B.7) para cada una de las parejas de datos, con respecto a las variables a determinar  $\Omega_t$ :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_2} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{2i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^4 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{2i}^2 = 0) \quad (\text{B.8a})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_4} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{4i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^4 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{4i}^2 = 0) \quad (\text{B.8b})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_6} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{6i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^4 = 0) \quad (\text{B.8c})$$

Finalmente los parámetros de intensidad  $\Omega_t$  son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales (B.8a, B.8b, B.8c) expresado en forma matricial (Matriz Asociada):

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{2i}^2 \quad (\text{B.9a})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{4i}^2 \quad (\text{B.9b})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{6i}^2 \quad (\text{B.9c})$$

La calidad del ajuste la evalúa el rms:

$$rms = \left[ \frac{\sum(\text{desviaciones}^2)}{No.niveles - No.parmetrosJO} \right]^{1/2} \quad (\text{B.10})$$

donde el número de niveles representa el número de bandas de absorción observadas,

mientras que el número de parámetros JO son siempre tres:  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ .

En el caso de realizar el ajuste JO usando las intensidades  $S_{de}$  y  $S_{exp}$ , el sistema de ecuaciones (B.9) se modifica como:

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{2i}^2 \quad (\text{B.11a})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{4i}^2 \quad (\text{B.11b})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{6i}^2 \quad (\text{B.11c})$$

Los errores experimentales,  $\pm\xi$ , propagados en el ajuste JO se pueden evaluar con el mismo sistema de ecuaciones (B.11) pero considerando los valores residuales  $\delta_i$  entre las  $S_{exp}$  (1.5) y  $S_{de}$  (1.8):

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{2i}^2 \quad (\text{B.12a})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{4i}^2 \quad (\text{B.12b})$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{6i}^2 \quad (\text{B.12c})$$

Ahora los parámetros de intensidad  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  se pueden proporcionar con su respectivo rango de confianza  $\pm\xi$ .

# Bibliografía

- [1] William Miniscalco. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. may 2001. doi: 10.1201/9780203904657.ch2.
- [2] Simone Berneschi, Massimo Brenci, Giancarlo C. Righini, Marco Bettinelli, Adolfo Speghini, Ulises Caldiño, Enrique Álvarez, Alessandro Chiasera, Sreeramulu Vailigatla, and Maurizio Ferrari. Soda-zinc-aluminosilicate glasses doped with  $Tb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , and  $Sm^{3+}$  for frequency conversion and white light generation, aug 2011. URL [www.thesis.uson.mx/digital/tesis/docs/14519/Capitulo1.pdf](http://www.thesis.uson.mx/digital/tesis/docs/14519/Capitulo1.pdf).
- [3] Diego Pugliese, Nadia G. Boetti, Joris Lousteau, Edoardo Ceci-Ginistrelli, Elisa Bertone, Francesco Geobaldo, and Daniel Milanese. Concentration quenching in an er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers. *Journal of Alloys and Compounds*, 657:678–683, feb 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.126.
- [4] Luiz A.O. Nunes, Adelmo S. Souza, Luís D. Carlos, and Oscar L. Malta. Neodymium doped fluorindogallate glasses as highly-sensitive luminescent non-contact thermometers. *Optical Materials*, 63:42–45, jan 2017. doi: 10.1016/j.optmat.2016.08.038.
- [5] U. Caldiño, A. Speghini, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, S. Pelli, and G.C. Righini. Optical spectroscopy and waveguide fabrication in  $Sm^{3+}/Tb^{3+}$  doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses. *Optical Materials*, 34(7):1067–1071, may 2012. doi: 10.1016/j.optmat.2012.01.005.

- [6] E. Cervantes-Juárez, A.N. Meza-Rocha, W. Romero-Romo, U. Caldiño, C. Falcony, E. Álvarez, M. Palomino-Ovando, and R. Lozada-Morales. Up and down-shifting emission properties of novel  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  glass system. *Ceramics International*, 45(2):1609–1615, feb 2019. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.036.
- [7] Pei-Wen Kuan, Kefeng Li, Guang Zhang, Xin Wang, Lei Zhang, Gongxun Bai, Yuenhong Tsang, and Lili Hu. Compact broadband amplified spontaneous emission in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped tungsten tellurite glass double-cladding single-mode fiber. *Optical Materials Express*, 3(6):723, may 2013. doi: 10.1364/OME.3.000723.
- [8] Zhenfeng Zhu, Yanbin Zhang, Yinpo Qiao, Hui Liu, and Dianguang Liu. Luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses for white light emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 134:724–728, feb 2013. doi: 10.1016/j.jlumin.2012.07.003.
- [9] Lokesh Mishra, Anchal Sharma, Amit K. Vishwakarma, Kaushal Jha, M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, Kiwan Jang, A.S. Rao, and R.K. Sinha. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. *Journal of Luminescence*, 169:121–127, jan 2016. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.08.063.
- [10] Yukio Narukawa, Masatsugu Ichikawa, Daisuke Sanga, Masahiko Sano, and Takashi Mukai. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(35):354002, aug 2010. doi: 10.1088/0022-3727/43/35/354002.
- [11] Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, and C.K. Jayasankar. Optical and luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in phosphate based glasses. *Solid State Sciences*, 22:82–90, aug 2013. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.05.013.
- [12] C.K. Jayasankar and E. Rukmini. Spectroscopic investigations of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in bo-

- rosulphate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 240(3):273–288, sep 1997. doi: 10.1016/S0921-4526(97)00416-X.
- [13] K. Maheshvaran and K. Marimuthu. Structural and optical investigations on Dy<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(27):7427–7433, jul 2011. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.04.055.
- [14] Kh. A. Bashar, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, Al-B.F.A. Mohammed, U. Caldiño, A.N. Meza-Rocha, Vijay Singh, I.V. Kityk, and M.A. Mahdi. Tunable white-light emission from Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TeO<sub>2</sub> PbO - ZnO Li<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>O glasses. *Optical Materials*, 88:558–569, feb 2019. doi: 10.1016/j.optmat.2018.12.028.
- [15] Sandrine Hocdé, Shibin Jiang, Xiang Peng, Nasser Peyghambarian, Tao Luo, and Mike Morrell. Er<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses for 1.5  $\mu$ m broadband amplification. *Optical Materials*, 25(2):149–156, mar 2004. doi: 10.1016/S0925-3467(03)00263-5.
- [16] B. Sudhakar Reddy, Hyeong-Yong Hwang, Young-Dahl Jho, Byoung Seung Ham, S. Sailaja, C. Madhukar Reddy, B. Vengala Rao, and S.J. Dhoble. Optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped borotellurite glass for use in NIR lasers and fiber amplifiers. *Ceramics International*, 41(3):3684–3692, apr 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.040.
- [17] G. Lakshminarayana, S. O. Baki, A. Lira, M. I. Sayyed, I. V. Kityk, M. K. Halimah, and M. A. Mahdi. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and radiation shielding parameters investigations for zinc molybdenum borotellurite glasses containing different network modifiers. *Journal of Materials Science*, 52(12):7394–7414, mar 2017. doi: 10.1007/s10853-017-0974-0.
- [18] Nirmal Kaur and Atul Khanna. Structural characterization of borotellurite and alumino-borotellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 404:116–123, nov 2014. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.

- [19] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, and R.S. Gedam. Intense white light luminescent Dy<sup>3+</sup> doped lithium borate glasses for w-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties. *Solid State Sciences*, 64:41–50, feb 2017. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009.
- [20] K. Venkata Rao, S. Babu, G. Venkataiah, and Y.C. Ratnakaram. Optical spectroscopy of Dy<sup>3+</sup> doped borate glasses for luminescence applications. *Journal of Molecular Structure*, 1094:274–280, aug 2015. doi: 10.1016/j.molstruc.2015.04.015.
- [21] Chandkiram Gautam, Avadhesh Kumar Yadav, and Arbind Kumar Singh. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives. *ISRN Ceramics*, 2012:1–17, nov 2012. doi: 10.5402/2012/428497.
- [22] J. H. Gladstone. On the use of the prism in qualitative analysis. *Q. J. Chem. Soc.*, 10:79–91, 1858.
- [23] J. H. Van. Vleck. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 1937.
- [24] Giulio Racah. Theory of complex spectra. i. *Physical Review*, 61(3-4):186–197, feb 1942. doi: 10.1103/PhysRev.61.186.
- [25] Giulio Racah. Theory of complex spectra. II. *Physical Review*, 62(9-10):438–462, nov 1942. doi: 10.1103/PhysRev.62.438.
- [26] Giulio Racah. Theory of complex spectra. III. *Physical Review*, 63(9-10):367–382, may 1943. doi: 10.1103/PhysRev.63.367.
- [27] Giulio Racah. Theory of complex spectra. IV. *Physical Review*, 76(9):1352–1365, nov 1949. doi: 10.1103/PhysRev.76.1352.
- [28] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 127(3), 1962.

- [29] G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 37(3), 1962.
- [30] D. Sutton. *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Reverté, 1975. ISBN 9788429141764. URL <https://books.google.com.mx/books?id=NsYYAgAACAAJ>.
- [31] D. B. Baldassare and O. Forte. *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*. Springer, 2006.
- [32] René T Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmäki, and Jorma Hölsä. Extending dieke's diagram. *Journal of Luminescence*, 87-89:1002–1004, may 2000. doi: 10.1016/S0022-2313(99)00506-2.
- [33] D. K. Sardar, R. C. Velarde-Montecinos, and S. Vizcarra. Spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ . *Physica Status Solidi (a)*, 136(2):555–560, apr 1993. doi: 10.1002/pssa.2211360228.
- [34] J Amin, B Dussardier, T Schweizer, and M Hempstead. Spectroscopic analysis of  $\text{Er}^{3+}$  transitions in lithium niobate. *Journal of Luminescence*, 69(1):17–26, aug 1996. doi: 10.1016/0022-2313(96)00063-4.
- [35] John David Jackson. *Classical electrodynamics; 3rd ed*. Number 3. Wiley, New York, NY, 1999. URL <https://cds.cern.ch/record/100964>.
- [36] W. T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ . *Journal of Chemical Physics*, 42(11), 1965.
- [37] Saddam Hussain, Raja J. Amjad, Brian M. Walsh, Hasan Mehmood, Nosheen Akbar, Farah Alvi, M. Reza Dousti, Abdul Sattar, Azmat Iqbal, Sabir Hussain, and

- Yangping Li. Calculation of judd ofelt parameters:  $\text{Sm}^{3+}$  ions doped in zinc magnesium phosphate glasses. *Solid State Communications*, 298:113632, aug 2019. doi: 10.1016/j.ssc.2019.05.003.
- [38] S. Tanabe. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259(1-3):1–9, nov 1999. doi: 10.1016/S0022-3093(99)00490-1.
- [39] Jorge Lopez Lemus, Alicia Lira, I. Carrillo, Enrique Camarillo, U. Caldiño, Ciro Falcony, Gerardo Muñoz Hernández, Porfirio Rosendo Francisco, B. Ibarra, and B. López. Judd-ofelt, analysis of the b-te-na-si-al:  $\text{Er}^{3+}$  polymolecular glass for ir broadband telecommunication. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 8287, 10 2011. doi: 10.1117/12.910692.
- [40] R. D. Peacock, J. D. Dunitz, and more. The intensities of lanthanides 4f-4f transitions. structure and bonding. *Springer-Verlag*, 22, 1975.
- [41] Paulo C. de Sousa Filho, Juliana F. Lima, and Osvaldo A. Serra. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015. doi: 10.5935/0103-5053.20150328.
- [42] R. Chang and E.J.H.D. Bourneville. *Química*. Elibro Catedra. McGraw-Hill, 2007. ISBN 9786071503077. URL <https://books.google.co.ve/books?id=ck8MkgAACAAJ>.
- [43] Jesús Benayas Yepes. Configuracin electrónica js, 1999. URL [https://proyectodescartes.org/ingenieria/materiales\\_didacticos/Configuracion\\_Electronica-JS/indicaciones.html](https://proyectodescartes.org/ingenieria/materiales_didacticos/Configuracion_Electronica-JS/indicaciones.html).
- [44] B. Henderson and G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Monographs on the physics and chemistry of materials. Clarendon Press, 2006. ISBN 9780199298624. URL [https://books.google.com.mx/books?id=\\_EypTNBm2aQC](https://books.google.com.mx/books?id=_EypTNBm2aQC).

- [45] Carlos Ruvalcaba Cornejo. Luminescence in rare earth ion-doped oxide compounds. nov 2016. doi: 10.5772/65185.
- [46] D. Harvey. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, 2000. ISBN 9780072375473. URL <https://books.google.com.mx/books?id=xjjaMgEACAAJ>.
- [47] A. Javan, W. R. Bennett, and D. R. Herriott. Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a he-ne mixture. *Physical Review Letters*, 6(3):106–110, feb 1961. doi: 10.1103/PhysRevLett.6.106.
- [48] Rüdiger Paschotta. Article on continuous-wave operation in the encyclopedia of laser physics and technology, 2008. URL [https://www.rp-photonics.com/continuous\\_wave\\_operation.html](https://www.rp-photonics.com/continuous_wave_operation.html).
- [49] Rüdiger Paschotta. Article on lasers emitting light in the form of pulses in the encyclopedia of laser physics and technology, 2008. URL [https://www.rp-photonics.com/pulsed\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/pulsed_lasers.html).
- [50] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005. ISBN 9780470868874. URL [https://books.google.com.mx/books?id=EOLTRi\\_GJ5UC](https://books.google.com.mx/books?id=EOLTRi_GJ5UC).
- [51] Dra. Liliana Irais Vera Robles. Manual del equipo espectrofotómetro UV/UV-Vis perkin-elmer lambda 40, 2017. URL <https://www.studocu.com/es-mx/document/universidad-autonoma-metropolitana/laboratorio-de-analisis-instrumental/manual-del-equipo-espectrofotometro-uvuv-vis-pe-2961838>.
- [52] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995. ISBN 9788429143171. URL <https://books.google.com.mx/books?id=eAx1JbubBGUC>.

- [53] Brian M. Walsh. Judd-ofelt theory: principles and practices. pages 403–433, 2006. doi: 10.1007/1-4020-4789-4\_21.
- [54] V. Murali Krishna, Sk. Mahamuda, Rupesh A. Talewar, K. Swapna, M. Venkateswarlu, and A.S. Rao. Dy<sup>3+</sup> ions doped oxy-fluoro boro tellurite glasses for the prospective optoelectronic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 762:814–826, sep 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.191.
- [55] H.H. Xiong, L.F. Shen, E.Y.B. Pun, and H. Lin. High-efficiency fluorescence radiation of Dy<sup>3+</sup> in alkaline earth borate glasses. *Journal of Luminescence*, 153:227–232, sep 2014. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.03.029.
- [56] P. Sailaja, Sk. Mahamuda, Rupesh A. Talewar, K. Swapna, and A.S. Rao. Spectroscopic investigations of dysprosium ions doped oxy chloro boro tellurite glasses for visible photonic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 789:744–754, jun 2019. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.148.
- [57] K. Siva Rama Krishna Reddy, K. Swapna, Sk. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A.S. Rao, and G. Vijaya Prakash. Investigation on structural and luminescence features of Dy<sup>3+</sup> ions doped alkaline-earth boro tellurite glasses for optoelectronic devices. *Optical Materials*, 85:200–210, nov 2018. doi: 10.1016/j.optmat.2018.08.057.
- [58] C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar. White light emission in Dy<sup>3+</sup>-doped lead fluorophosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3):1078–1085, nov 2011. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.037.
- [59] Mitio Inokuti and Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6):1978–1989, sep 1965. doi: 10.1063/1.1697063.
- [60] A.N. Meza-Rocha, I. Camarillo, R. Lozada-Morales, and U. Caldiño. Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> in

- potassium-zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 183:341–347, mar 2017. doi: 10.1016/j.jlumin.2016.11.068.
- [61] C. S. McCamy. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2):142–144, apr 1992. doi: 10.1002/col.5080170211.
- [62] P. Karthikeyan, R. Vijayakumar, and K. Marimuthu. Luminescence studies on  $\text{Dy}^{3+}$  doped calcium boro-tellurite glasses for white light applications. *Physica B: Condensed Matter*, 521:347–354, sep 2017. doi: 10.1016/j.physb.2017.07.018.
- [63] U. Caldiño, A. Lira, A.N. Meza-Rocha, I. Camarillo, and R. Lozada-Morales. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Journal of Luminescence*, 194:231–239, feb 2018. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.10.028.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00116

Matrícula: 2191802830

Fósforos emisores de luz blanca y amarilla (láser) mediante Borotelurita-Mg activado con iones de Dy<sup>3+</sup>

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 2 del mes de septiembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ  
DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS  
DRA. ELSA YAZMIN LEON MARROQUIN

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: EDITH GONZALEZ SUAREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



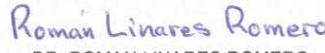

EDITH GONZALEZ SUAREZ  
ALUMNA

REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ

VOCAL



DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

SECRETARIA



DRA. ELSA YAZMIN LEON MARROQUIN