

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS



PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA
 $CdO - B_2O_3$ DOPADO CON IONES Nd^{3+} Y Pr^{3+}
PARA APLICACIONES EN FOTÓNICA

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Presenta:

M. en C. William Romero Romo

Asesores de Tesis:

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Salvador Carmona Téllez

Enero 2025

II

Título: Propiedades ópticas del sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con iones Nd^{3+} y Pr^{3+} para aplicaciones en fotónica

Estudiante: M. en C. William Romero Romo

COMITÉ

Dr. Rosendo L. Lozada Morales
Presidente

Dra. María L. R. Licona Ibarra
Secretario

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal

Dr. Ulises Salazar Kuri
Vocal

Dr. Ismael Arturo Garduño Wilches
Vocal

Dr. José J. Gervacio Arciniega
Suplente

Dr. Abraham N. Meza Rocha
Asesor

Dr. Salvador Carmona Téllez
Asesor

Agradecimientos

A mis padres Isaías Romero Ábrego y Alma Delia Romo Pérez. Este logro es también de ustedes, gracias por su apoyo, por reducir mis preocupaciones al brindarme un hogar donde vivir y por ser un soporte para no claudicar en mis metas. A mis hermanas Paola Romero Romo y Jessica Romero Romo, por escucharme cuando sentía que no podía continuar. Sin ustedes terminar no hubiese sido posible.

A Beatriz Salazar Sánchez. Por estar conmigo estos últimos años que han sido muy difíciles para existir, gracias por sostenerme, sin tu apoyo y tu amor hace mucho tiempo que me hubiera rendido, gracias a ti consigo la fortaleza para continuar un día más. Este logro también es tuyo por que tú has estado a mi lado en los momentos más difíciles en la elaboración de este trabajo.

A mis asesores Dr. Abraham N. Meza Rocha y Dr. Salvador Carmona Téllez por la dirección de esta tesis ya que cada observación en la elaboración de este trabajo ha sido de gran ayuda para culminar esta etapa académica. Por brindarme su amistad, por cada llamado de atención, por su guía constante y creer en mis habilidades. Las palabras escritas aquí no alcanzan para agradecer lo que han hecho por mí.

Al Dr. Rosendo L. Lozada Morales por sus acertadas observaciones a este trabajo. Gracias por todos sus consejos, su guía, su ejemplo y por brindarme su amistad durante estos años.

Al comité evaluador compuesto por los académicos Dra. María L. R. Licona Ibarra, Dr. Miller Toledo Solano, Dr. Ulises Salazar Kuri, Dr. Ismael

IV

Arturo Garduño Wilches y Dr. José J. Gervacio Arciniega, por sus acertadas observaciones en este trabajo de tesis y por el tiempo dedicado a su lectura.

Al Dr. Omar soriano Romero por brindarme su amistad, por toda la ayuda en la elaboración de este trabajo, gracias por cada consejo y por todas tus enseñanzas, me has ayudado a aumentar la confianza en mi trabajo, es una bendición ser amigo de alguien como tú.

A mis amigos tanto dentro como fuera del laboratorio con quienes he compartido momentos de mucha reflexión, risas, tristezas y me han animado a no renunciar a mi sueño y continuar con resiliencia.

A la secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIH-TI) por la beca de doctorado (741420), la cual ha sido un apoyo importante para la culminación de mis estudios de posgrado.

Resumen

Se realizó la síntesis del sistema $CdO-B_2O_3$ con la composición 80-20 % *mol*, el cual fue activado con diferentes concentraciones de Nd^{3+} y Pr^{3+} mediante la técnica de fundido y enfriamiento rápido a $1200^\circ C$ durante una hora. La naturaleza amorfa de los sistemas vítreos fue confirmada mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja. La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X confirmó la presencia de cadmio/boro en una proporción de 1.59, lo cual confirma que el sistema $CdO-B_2O_3$ es un vidrio invertido. Los espectros de absorción presentaron un borde de absorción cerca de 450 nm , presentando bandas de absorción en 431, 460, 480, 512, 527, 585, 628, 684, 745, 805, 878 *nm* para el ion Nd^{3+} y 442, 470, 483, 590, 991, 1511, 1915 *nm* para el ion Pr^{3+} . Se encontraron valores de band gap directo e indirecto de 3.13 y 2.82 *eV*, respectivamente para Nd^{3+} . Para Pr^{3+} directo e indirecto de 3.19 y 2.85 *eV*, respectivamente. Los parámetros de Judd-Ofelt correspondientes al sistema dopado con el ion Nd^{3+} (1.4 % *mol*) presentaron los valores de $\Omega_2 = 4.56 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.56 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 3.84 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$. A partir de estos valores y de las fuerzas de oscilador calculada y experimental (f_{cal} , f_{exp}), se concluyó que el sistema $CdO-B_2O_3$ posee un alto grado de asimetría alrededor de los iones Nd^{3+} , el cual es mayor que sistemas vítreos de borato bario de zinc-estroncio-litio, borato de sodio-calcio, borato de aluminio-litio-plomo. El parámetro $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ sugiere que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ es adecuada para aplicaciones láser de 1060 *nm*. El espectro de emisión correspondiente al ion Nd^{3+} , presentó bandas en 880, 1060 y 1335 *nm*, observando un máximo en la emisión para 1.4 % *mol* de Nd^{3+} . Los procesos de transferencia de energía entre iones Nd^{3+} fueron dominados por interacciones multipolares del tipo dipolo-dipolo, de acuerdo con el modelo de Inokuti-Hirayama. El branching ratio radiativo (β_r) correspondiente a la transición (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), la sección transversal de emisión

VI

estimulada (σ_p), ancho de banda de ganancia óptica ($\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}$) y ganancia óptica ($\sigma_p \times \tau_r$), junto con recombinaciones radiativas bajas (W_{NR}) e intensidad de saturación (I_s), sugieren que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopados con iones de Nd^{3+} es adecuado para aplicaciones láser de 1060 nm.

Por otro lado, los parámetros de Judd-Ofelt correspondientes al sistema dopado con 0.6 % mol de Pr^{3+} presentaron valores de $\Omega_2 = 4.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 3.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, revelando un alto grado de asimetría y rigidez del sistema vítreo alrededor de los iones Pr^{3+} , presentando un mayor grado de asimetría que en sistemas vítreos de borato de zinc-sodio-bismuto, tetraborato de litio, borato de bismuto y borotelurato de bismuto. El espectro de emisión correspondiente al ion Pr^{3+} , presentó bandas en 487, 527, 603, 654, 706, y 729 nm, observando un máximo en la emisión para 0.6 % mol de Pr^{3+} . Los procesos de transferencia de energía entre iones Pr^{3+} demostraron estar dominados por interacciones multipolares del tipo dipolo-dipolo, de acuerdo con el modelo de Inokuti-Hirayama. Por otra parte, el diagrama CIE1931 presentó un corrimiento en las tonalidades desde naranja a rojiza, sugiriendo que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} es adecuado para aplicaciones en horticultura. El análisis de la región infrarroja cercana que comprende desde 1300 – 1650 nm presentó un valor máximo de sección transversal de emisión estimulada ($\sigma_{pmax}(\lambda_p)(J \rightarrow J')$) superior a sistemas vítreos de borato de plomo-bismuto-germanio, borato de plomo-germanio-bismuto. Finalmente, la deconvolución de la banda que comprende la región de 1300 – 1650 nm, sugiere que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} es adecuado para el desarrollo de fibras ópticas y amplificadores ópticos.

Índice general

Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIV
Objetivos	XVII
0.1. Objetivo general	XVII
0.2. Objetivos particulares	XVII
Introducción	XIX
1. Capítulo 1. Fundamentos teóricos	1
1.1. Vidrio	1
1.1.1. Vidrios de B_2O_3	3
1.2. Tierras raras	4
1.3. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.	7
1.4. Interacción entre un centro electrónico y un campo de Radiación.	10
1.5. Luminiscencia	13
1.5.1. Emisión espontánea.	13
1.5.2. Tiempo de vida y decaimiento radiativo.	14
1.5.3. Reglas de selección.	15

1.5.3.1.	Transiciones forzadas de dipolo eléctrico y Probabilidad de transición de dipolo magnético. . .	15
1.5.4.	Procesos de transferencia de energía	16
1.5.5.	Colorimetría	18
1.6.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	20
1.7.	Difracción de rayos X	21
1.8.	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier	22
1.9.	Espectroscopia UV-Vis-NIR	22
1.10.	Teoría de Judd-Ofelt	23
2.	Capítulo 2. Desarrollo experimental	27
2.1.	Reactivos	27
2.2.	Síntesis de muestras	28
2.3.	Caracterización de muestras	34
3.	Capítulo 3. Resultados y discusión	40
3.1.	Sistema $CdO - B_2O_3$	40
3.1.1.	Difracción de rayos X	40
3.1.2.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	42
3.1.3.	Índice de refracción	44
3.1.4.	Densidad y concentración de iones	45
3.2.	Sistema $CdO - B_2O_3 : xNd^{3+}$	47
3.2.1.	Difracción de rayos X	47
3.2.2.	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier	48
3.2.3.	Espectroscopia UV-Vis-NIR	50
3.2.4.	Análisis Judd-Ofelt	54
3.2.5.	Luminiscencia	58
3.2.6.	Propiedades radiativas y parámetros láser	70

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
3.3. Sistema $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$	74
3.3.1. Difracción de rayos X	74
3.3.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier	75
3.3.3. Espectroscopia UV-Vis-NIR	77
3.3.4. Análisis Judd-Ofelt	81
3.3.5. Luminiscencia: región visible	83
3.3.6. Propiedades radiativas	93
3.3.7. Luminiscencia: región infrarroja	97
4. Capítulo 4. Conclusiones	107
A. Artículos publicados	110

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de estructuras de boro, imagen adaptada de [43].	4
1.2.	Diagrama de Dieke, imagen tomada de [47].	6
2.1.	Báscula analítica marca U.S. Solid modelo USS-DBS.	30
2.2.	Muffa Across International modelo CF1700.	31
2.3.	Muestras de $CdO - B_2O_3$ con distintos porcentajes.	32
2.4.	Aspecto del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3 - xNd$	33
2.5.	Aspecto del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3 - xPr$	34
2.6.	Difractómetro Malver Panalytical modelo Empyrean.	35
2.7.	Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Scientific modelo K-Alpha.	36
2.8.	Espectrómetro Bruker VERTEX 80.	37
2.9.	Espectrómetro UV-Vis-NIR VARIAN Cary 5000.	38
2.10.	Espectrómetro de luminiscencia de la marca Edingburh Instruments modelo FLS 1000.	39
3.1.	Patrón de difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ sintetizado durante treinta minutos.	41
3.2.	Patrón de difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ sintetizado durante una hora.	42
3.3.	Espectroscopia electrónica de rayos X del sistema vítreo $CdO - B_2O_3$, demostrando la presencia de a) cadmio, b) boro, c) oxígeno.	44

3.4. Índice de refracción del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3$	45
3.5. Difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 1.4, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	48
3.6. Espectros de absorbancia del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 1.4, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	49
3.7. Espectros de absorción del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	51
3.8. Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	52
3.9. Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	53
3.10. Espectros de excitación del sistema $CdO - B_2O_3$ monitoreando la emisión de 1061 <i>nm</i> para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	58
3.11. Espectros de emisión del sistema $CdO - B_2O_3$ bajo una excitación de 585 <i>nm</i> para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	59
3.12. Intensidad en la emisión de 1060 <i>nm</i> en función de la concentración de Nd^{3+} , bajo una excitación de 585 <i>nm</i>	60
3.13. Diagrama de niveles de energía del ion Nd^{3+}	61
3.14. Espectros de emisión del sistema $CdO - B_2O_3$ bajo una excitación de 808 <i>nm</i> para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	62
3.15. Intensidad en la emisión de 1060 <i>nm</i> en función de la concentración de Nd^{3+} , bajo una excitación de 808 <i>nm</i>	63
3.16. Diagrama de niveles de energía del ion Nd^{3+}	64
3.17. Espectros de emisión de la muestra $CdO - B_2O_3 - 1.4Nd^{3+}$ bajo una excitación de 808 <i>nm</i> realizando variaciones en la potencia.	65

3.18. Intensidad en la emisión de 1060 nm en función de la potencia para la muestra de 1.4 % mol de Nd^{3+}	66
3.19. Perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} monitoreando la emisión en 880 nm	67
3.20. Tiempo de vida media y eficiencia de transferencia de energía para la emisión en 880 nm	68
3.21. Ajuste del perfil de decaimiento normalizado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para la muestra con 1.4 % mol de Nd^{3+}	70
3.22. Difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones de 0.0, 0.6, 2.0 % mol de Pr^{3+}	75
3.23. Espectros de absorbancia del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 2.0 % mol de Pr^{3+}	76
3.24. Espectros de absorción del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+}	78
3.25. Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+}	79
3.26. Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+}	80
3.27. Espectros de excitación del sistema $CdO - B_2O_3$ monitoreando la emisión de 603 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+}	84
3.28. Espectros de emisión en el rango visible del sistema $CdO - B_2O_3Pr$ bajo una excitación de 446 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+}	85
3.29. Intensidad en la emisión de 603 nm en función de la concentración de Pr^{3+} , bajo una excitación de 446 nm	86
3.30. Diagrama de cromaticidad CIE1931 de las muestras $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$ bajo una excitación 446 nm	87

3.31. Traslape entre los espectros de emisión del Pr^{3+} y absorción de la clorofila tipo *a*. 89

3.32. Perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Pr^{3+} monitoreando la emisión en 603 *nm* 90

3.33. Comparación entre el tiempo de vida media y la eficiencia de transferencia de energía para la emisión en 603 *nm* 91

3.34. Ajuste del perfil de decaimiento normalizado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} 92

3.35. Deconvolución de la emisión centrada en 603 *nm* para la muestra de 0.6 % *mol* de Pr^{3+} 97

3.36. Espectros de emisión en el rango infrarrojo del sistema $CdO - B_2O_3 - xPr$ bajo una excitación de 446 *nm* para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol*. 98

3.37. Intensidad en la emisión de 1044 *nm* en función de la concentración de Pr^{3+} , bajo una excitación de 446 *nm*. 99

3.38. Diagrama de niveles de energía del ion Pr^{3+} 101

3.39. Procesos de relajación cruzada del ion Pr^{3+} 102

3.40. Traslape entre los espectros de absorción y emisión correspondientes a la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} 103

3.41. Perfil de sección transversal de emisión estimulada para la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} 104

3.42. Deconvolución del perfil de sección transversal de emisión estimulada para la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} 106

Índice de tablas

2.1.	Características físicas y descripción de los reactivos utilizados.	28
2.2.	Variación en la composición del sistema $CdO - B_2O_3$.	29
3.1.	Energía de enlace y porcentaje atómico de los elementos que conforman el sistema $CdO - B_2O_3$.	43
3.2.	Densidad y concentración de $iones/cm^3$ del sistema vítreo $CdO - B_2O_3 - xNd^{3+}$.	46
3.3.	Densidad y concentración de $iones/cm^3$ del sistema vítreo $CdO - B_2O_3 - xPr^{3+}$.	47
3.4.	Posición de la energía de baricentro (cm^{-1}), fuerza de oscilador experimental ($f_{exp}, \times 10^{-6}$), fuerza de oscilador calculada ($f_{cal}, \times 10^{-6}$), raíz cuadrática media ($RMS, \times 10^{-6}$), parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}, \times 10^{-20} cm^2$) y factor de calidad espectroscópica (χ) para las concentraciones 0.6, 1.4, 2.0 Nd^{3+}	56
3.5.	Comparación de los valores f_{exp} ($\times 10^{-6}$), f_{cal} ($\times 10^{-6}$), $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{-20} cm^2$) y χ para la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ con vidrios boratos convencionales.	57
3.6.	Valores de $\langle \tau \rangle$ y η_{ET} para las concentraciones de 0.4 a 2.0 % mol de Nd^{3+} .	68
3.7.	Comparación de los valores γ_6 ($s^{1/2}$), R_C (Å), D_{ave} (Å) para las concentraciones de 0.4 a 2.0 % mol de Nd^{3+} .	69

3.8. Energía (cm^{-1}), probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$, s^{-1}), probabilidad de transición radiativa total ($A_T(J \rightarrow J')$, s^{-1}), branching ratio ($\beta_r(J \rightarrow J')$) y tiempo de vida radiativo ($\tau_r(J')$, μs) para las muestras con 0.6, 1.4, 2.0 % <i>mol</i> de Nd^{3+}	71
3.10. Comparación de la tasa de transferencia de energía (W_{NR} , s^{-1}) e intensidad de saturación (I_S , $\times 10^8 W/m^2$) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 1.4Nd^{3+}$	73
3.9. Comparación del ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), eficiencia cuántica (η_Q , %), sección transversal de emisión estimulada (σ_p , $\times 10^{-20} cm^2$), ancho de banda de ganancia óptica ($\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}$, $\times 10^{-28} cm^3$) y ganancia óptica ($\sigma_p \times \tau_r$, $\times 10^{-25} cm^2 s$) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 1.4Nd^{3+}$	74
3.11. Posición de la energía de baricentro (cm^{-1}), fuerza de oscilador experimental (f_{exp} , $\times 10^{-6}$), fuerza de oscilador calculada (f_{cal} , $\times 10^{-6}$), raíz cuadrática media (RMS , $\times 10^{-6}$) y parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$, $\times 10^{-20} cm^2$) para las concentraciones 0.6, 1.4, 2.0 Pr^{3+}	83
3.12. Comparación de los parámetros $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{-20} cm^2$) para distintos sistemas vítreos con la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 0.6Pr^{3+}$ % <i>mol</i>	83
3.13. Coordenadas CIE1931 (x_s , y_s), coordenadas de la longitud de onda dominante (λ_d , (x_d , y_d)), longitud de onda dominante (λ_d , nm), pureza de color (CP , %), temperatura de color correlacionada (CCT , K) para las muestras $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$. 88	
3.14. Valores de $\langle \tau \rangle$ y η_{ET} para las concentraciones de 0.2 a 2.0 % <i>mol</i> de Pr^{3+}	90
3.15. Comparación de los valores γ_6 ($s^{1/2}$), R_C (Å), D_{ave} (Å) para las concentraciones de 0.2 a 2.0 % <i>mol</i> de Pr^{3+}	93
3.16. Energía (cm^{-1}), probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$, s^{-1}), probabilidad de transición radiativa total ($A_T(J \rightarrow J')$, s^{-1}), branching ratio ($\beta_r(J \rightarrow J')$) y tiempo de vida radiativo ($\tau_r(J')$, μs) para la muestra con 0.6 % <i>mol</i> de Pr^{3+}	96

- 3.17. Comparación de los parámetros τ_{exp} (μs), τ_r (μs), W_{NR} ($\times 10^3 s^{-1}$) y η_Q (%) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 0.6Pr^{3+}$. . . 96
- 3.18. Comparación de los parámetros $\sigma_{pmax}(\lambda_p)(J \rightarrow J')$ ($\times 10^{-20} cm^2$) y $\Delta\lambda_{eff}$ (nm) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 0.6Pr$. 105

Objetivos

0.1. Objetivo general

Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y luminiscentes del sistema $CdO - B_2O_3$ activado con iones Nd^{3+} y Pr^{3+} bajo excitaciones en la región visible e infrarroja y analizar sus potenciales aplicaciones en fotónica como dispositivos de iluminación roja, láser y de telecomunicaciones.

0.2. Objetivos particulares

- Determinar las condiciones adecuadas tales como la proporción de precursores, tiempo y temperatura de fundido, para llevar a cabo la síntesis del sistema $CdO - B_2O_3$ y un dopaje con iones Nd^{3+} y Pr^{3+}
- Estudiar las propiedades estructurales del sistema mediante las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
- Determinar las propiedades ópticas del sistema mediante la medición del índice de refracción y el espectro de absorción en la región visible e infrarroja para determinar la energía del band gap y las bandas de absorción presentes en cada ion dopante.
- A partir de los espectros de absorción, estudiar los parámetros de Judd-Ofelt para determinar el grado de asimetría que rodea a los iones dopantes, así como, el grado de rigidez, viscosidad del sistema y determinar la emisión adecuada para aplicaciones láser mediante el cálculo del factor de calidad espectroscópica para medio láser.

- Determinar la longitud de onda adecuada para excitación mediante el análisis de las bandas presentes en el espectro de excitación.
- Analizar el espectro de emisión en la región visible del Pr^{3+} y determinar la región de emisión adecuada para estudiar las potenciales aplicaciones como dispositivos de iluminación mediante el estudio del diagrama de cromaticidad CIE1931.
- Analizar los espectros de emisión en la región infrarroja y mediante el estudio de sus propiedades radiativas, determinar las potenciales aplicaciones en fotónica como dispositivos láser y de telecomunicaciones.
- Medir los perfiles de decaimiento y determinar los mecanismos multipolares presentes en el proceso de transferencia de energía entre iones vecinos utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama.
- Describir los canales de transferencia de energía presentes en cada ion.

Introducción

En la actualidad, el desarrollo y estudio de sistemas dopados con iones de tierras raras, significa un avance en distintas aplicaciones para el desarrollo tecnológico, tales como láseres, telecomunicaciones, celdas solares, fibras ópticas, biomédicas, entre otras [1-5]. Específicamente, los sistemas vítreos son buenos candidatos para albergar iones de tierras raras, esto debido al amplio rango de estudios ópticos que pueden realizarse sobre ellos, son materiales de fácil fabricación y reproducibilidad, presentan alta estabilidad química, poca divergencia de haz, buena solubilidad de iones de tierras raras [6-8]. Entre la variedad de sistemas vítreos existentes, aquellos que contienen B_2O_3 son de interés particular debido a que estos proporcionan importantes propiedades como puntos de fusión bajos, alta estabilidad térmica, alta transparencia, compatibilidad con iones de tierras raras [8-11]; sin embargo, los boratos poseen una energía de fonón alta ($\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$), lo cual dificulta la obtención de emisiones con altas eficiencias [12, 13]. Para solucionar dicha dificultad, es posible incorporar elementos como: óxidos alcalinos, metales alcalinotérreos y óxidos de metales pesados tales como el CdO , Bi_2O_3 , y ZnO , los cuales poseen la propiedad de actuar como óxido formador y óxido modificador, mejorando la estabilidad química y reduciendo la energía de fonón [14-18]. En particular, el CdO en altas concentraciones ($\geq 80 \text{ \% mol}$) proporciona alta estabilidad química y cumple la función de ser un óxido formador [19], esto debido a la alta polaridad del ion Cd^{2+} que es capaz de formar grupos asimétricos CdO_4 y CdO_6 [20, 21], característica adecuada para albergar iones de tierras raras. Sistemas en los que usualmente el óxido formador más común posee una menor concentración ($< 50 \text{ \% mol}$) son conocidos como vidrios invertidos [20, 22, 23]; por lo tanto, estas características descritas sugieren que el sistema vítreo invertido $CdO - B_2O_3$ para $CdO \geq 80 \text{ \% mol}$ es adecuado para albergar iones de tierras raras.

Por otro lado, los iones de tierras raras poseen un amplio espectro de emisión desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, debido a las transiciones electrónicas de la configuración $4f$, particularmente $4f \rightarrow 4f$ y $4f \rightarrow 5d$ [24, 25], las cuales resultan atractivas para las aplicaciones previamente mencionadas [1-5]. Estas transiciones son poco sensibles a la matriz en la que se alojan debido al apantallamiento de los niveles $5s$ $5p$ [26, 27]. Entre los iones de tierras raras, el ion Nd^{3+} resulta ser un objeto de estudio interesante debido a que posee tres emisiones infrarrojas en 880, 1060 y 1335 nm que corresponden a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente [28, 29], las cuales poseen aplicaciones para el desarrollo de sensores de temperatura, amplificadores ópticos para telecomunicaciones y fabricación de dispositivos láser [30-32]. Asimismo, el Pr^{3+} posee un amplio rango de transiciones desde el espectro visible e infrarrojo, particularmente las transiciones desde el nivel 3P_0 (emisión azul) y 1D_2 (emisiones roja e infrarroja) las cuales poseen aplicaciones en el desarrollo de celdas solares, aplicaciones LED, aplicaciones láser [33-36]. Por otro lado, las emisiones alrededor de 1300 y 1500 nm presentan potenciales aplicaciones en el área de telecomunicaciones como amplificadores ópticos, en los rangos de longitud de onda O (1260 – 1360 nm), E (1360 – 1460 nm), S (1460 – 1530 nm), C (1530 – 1565 nm) y L (1565 – 1625 nm) [37, 38]. Bajo esta premisa, el objetivo general de este trabajo es realizar un análisis estructural del sistema $CdO - B_2O_3$ mediante difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja. Posteriormente, incorporar los iones Nd^{3+} y Pr^{3+} en distintas concentraciones con el objetivo de estudiar sus propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-Vis-NIR y fotoluminiscencia.

1

Capítulo 1. Fundamentos teóricos

En este capítulo se abordan los conceptos fundamentales relacionados a los tipos de materiales utilizados en la elaboración de este trabajo, se definen las técnicas de caracterización utilizadas para examinar las muestras fabricadas. Por otro lado, se analizan los fundamentos físicos relacionados a los mecanismos que dan origen al fenómeno de luminiscencia.

1.1. Vidrio

Un vidrio es esencialmente un material que no presenta una estructura periódica; es decir, un material amorfo, cuya fabricación es a través de distintos procesos que promueven la formación del vidrio; sin embargo, desde un punto de vista formal, distintos autores manejan diferentes definiciones. La primera definición está dada por la *American Society for Testing Materials*, sociedad que define el vidrio como: “*Un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta un estado rígido sin cristalizar*” [39]. Otra forma de definir el vidrio es la siguiente: “*Aquellos sólidos amorfos que son obtenidos por el enfriamiento rápido de un fundido*” [40]. Una última definición para el vidrio es la siguiente: “*Un sólido amorfo que carece de una estructura atómica periódica a largo alcance, y exhibe una región de comportamiento de transformación vítrea*” [41]. Es importante mencionar que a pesar de que todos los materiales

vítreos son materiales amorfos, no todos los materiales amorfos son materiales vítreos. Por otro lado, es posible obtener materiales vítreos sin pasar por un estado de fusión; existen diferentes técnicas para la obtención de materiales vítreos, las cuales requieren mantener atmósferas controladas o una reacción química adecuada para promover la estructuración vítrea. Dichas técnicas son las siguientes [41]:

- fundido y enfriado rápido;
- deposición química de vapor;
- interdifusión y sinterización;
- electrólisis;
- pirólisis;
- reacción en solución.

Particularmente la técnica de fundido y enfriado rápido consiste en fundir uno o varios precursores cristalinos, y cuando la tasa de disminución de temperatura es suficiente para evitar la cristalización, el estado de desorden del fundido se mantiene y perdura hasta la solidificación. Los componentes que conforman un vidrio se dividen en 5 categorías las cuales son: formador de vidrio, fundente, modificador, colorante y agente clarificante. El principal componente para la formación de un vidrio es el formador de vidrio que también es conocido como *óxido formador* o *formador de red*. Este componente es el responsable de formar la estructura vítrea cuando el fundido es enfriado de manera rápida, entre los principales óxidos formadores se encuentran GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO_2 , SeO_2 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , In_2O_3 , TeO_2 [39, 40]. La fabricación de algunos sistemas vítreos requiere utilizar altas temperaturas, por ejemplo, los vidrios de silicio requieren para su fabricación temperaturas superiores a los 2000 °C, lo cual representa un aumento en los costos de producción debido al aumento de energía para lograr tales temperaturas. Para mitigar el uso de altas temperaturas en la fabricación de sistemas vítreos se utilizan los fundentes cuya función es ayudar a reducir la temperatura de fusión; sin embargo, agregar fundente en exceso promueve la degradación del material vítreo [41]. Para evitar la degradación del material se utilizan los óxidos modificadores, los cuales en general están compuestos

por metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición [41], mejorando estos las propiedades vítreas. Los colorantes son compuestos utilizados para modificar el color del vidrio, en algunos casos se utilizan óxidos de tierras raras [41]. Finalmente, los agentes clarificantes son agregados con el objetivo de reducir la formación de burbujas en el fundido, algunos agentes clarificantes son, nitratos de sodio y potasio, $NaCl$, CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 , generalmente estos compuestos se agregan en porcentajes pequeños [41].

1.1.1. Vidrios de B_2O_3

En vidrios con contenidos de B_2O_3 el número de coordinación del oxígeno alrededor del boro es 3, por lo que en la estructura vítrea se observa una gran concentración de unidades triangulares del tipo BO_3 cuya unión de dichas unidades forma una estructura llamada *grupo boroxol* o *anillo boroxol* [41, 42]. Al agregar un óxido modificador (por ejemplo, un óxido de metal de transición o un metal alcalinotérreo) al B_2O_3 , las propiedades del vidrio no se modifican en función de la composición; sin embargo, estas presentan valores máximos o mínimos en una composición específica, a este fenómeno se lo conoce como “*anomalía del óxido de boro*” [43]. Esto a su vez cambia el número de coordinación de 3 a 4, llevando la conversión de unidades estructurales triangulares BO_3 a tetraedros BO_4 , los cuales no poseen grados de libertad internos en forma de enlaces o ángulos de torsión, por ejemplo, anillos de boroxol (B_3O_6), triboratos (B_3O_7), entre otros (Figura 1.1) [43, 44].

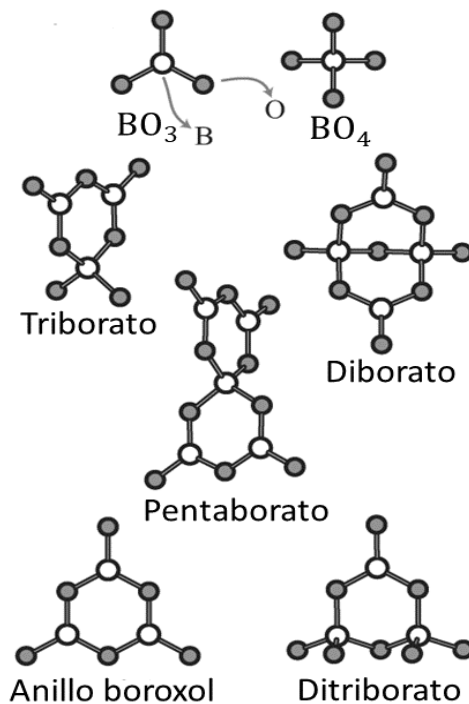


Figura 1.1: Diagrama de estructuras de boro, imagen adaptada de [43].

1.2. Tierras raras

El conjunto de elementos conocido como tierras raras está compuesto por 17 elementos, estos son: Sc (21), Y (39) y 15 elementos llamados lantánidos que van desde el La (57) hasta Lu (71). Los iones de Ce^{3+} a Lu^{3+} poseen de uno a catorce electrones adheridos a su capa electrónica $4f$. Iones sin electrones $4f$ como es el caso de Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Lu^{3+} no tienen niveles de energía que puedan inducir procesos de excitación y luminiscencia dentro o cerca de la región visible [45]; sin embargo, los iones Ce^{3+} a Yb^{3+} , cuyos orbitales $4f$ están parcialmente llenos, poseen niveles energéticos característicos en los cuales se llevan a cabo emisiones que muestran una variedad de propiedades luminiscentes en la región visible e infrarroja. Tales emisiones son poco sensibles a la matriz en la que se alojan y poseen vidas medias relativamente largas, permitiendo la presencia de absorciones y emisiones en casi cualquier longitud de onda en el intervalo visible [45, 46]. Las bandas que originan las

emisiones en los iones lantánidos son debido a las transiciones $4f \rightarrow 4f$ las cuales están situadas en la región visible y $4f \rightarrow 5d$ las cuales están situadas en la región ultravioleta [46]. El número cuántico azimutal l de los orbitales $4f$ es 3, dando lugar a 7 orbitales ($2l + 1$), cada uno puede acomodar dos electrones. En el estado base, los electrones son distribuidos para maximizar el spin (S). El spin S se combina con el momento angular orbital (L) para dar el momento angular total (J) como sigue:

- $J = L - S$, cuando el número de electrones $4f$ es menor que 7;
- $J = L + S$, cuando el número de electrones $4f$ es mayor que 7.

Los estados electrónicos de cada ion son indicados por la notación $^{2S+1}L_J$, donde L representa $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$, que corresponden a $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$, respectivamente [45]. Los niveles característicos de los lantánidos trivalentes fueron estudiados por Gerhard Heinrich Dieke (Figura 1.2) [47].

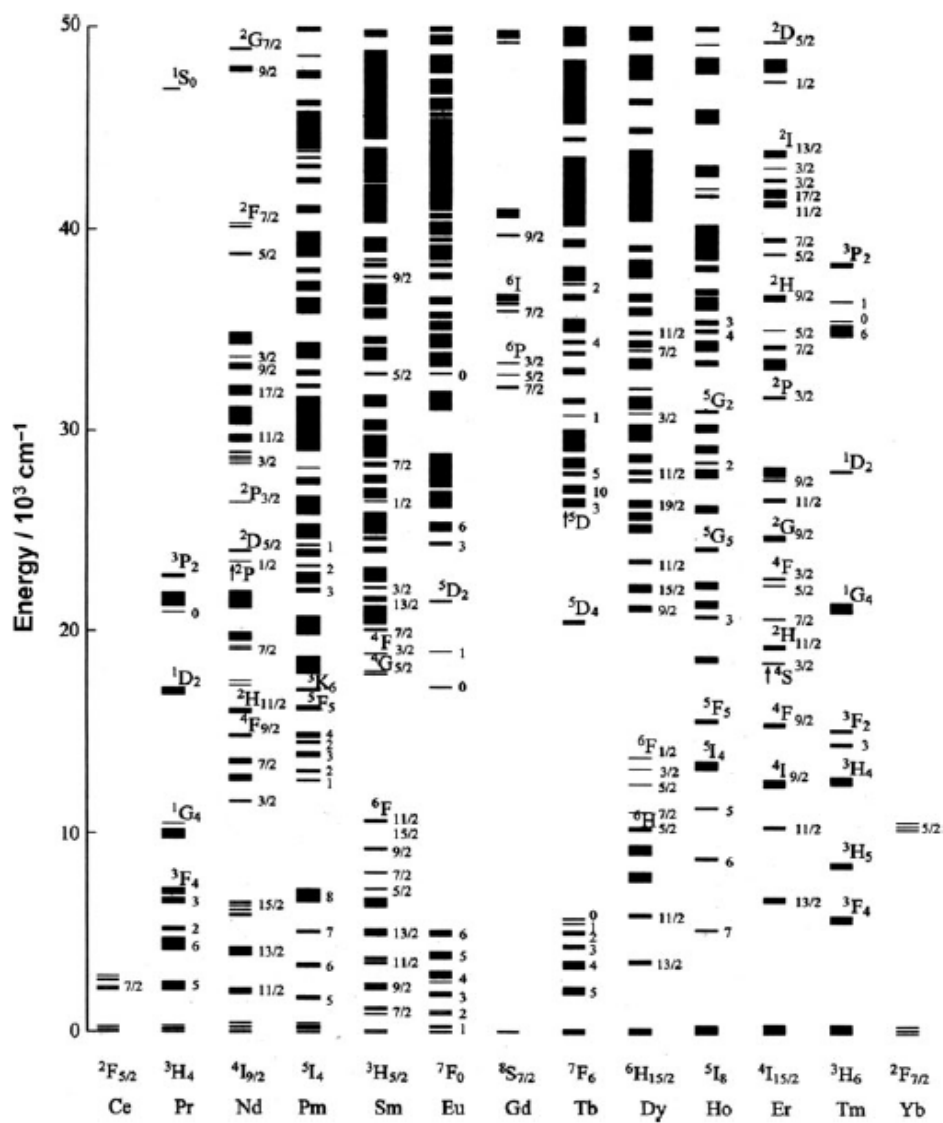


Figura 1.2: Diagrama de Dieke, imagen tomada de [47].

1.3. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

La espectroscopia se define como el estudio de la interacción cuantificada de radiación con la materia, cuando la radiación electromagnética atraviesa un sistema de partículas cargadas como lo son los átomos. Esta radiación puede ser absorbida para inducir transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. Los campos eléctrico y magnético interactúan con las cargas, provocando una perturbación dependiente del tiempo que induce transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema. Considerando un sistema en un estado inicial $|i\rangle$ y un hamiltoniano de interacción $H'(t)$ al tiempo $t = 0$. Se desea encontrar la probabilidad de que el sistema esté en un nuevo estado final $|f\rangle$. El hamiltoniano completo es $H = H_0 + H'(t)$ y la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$H |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t}. \quad (1.1)$$

Utilizando una base de orden cero, el estado inicial del sistema antes de ser perturbado es

$$|\psi(t = 0)\rangle = \sum_n C_n |n\rangle, \quad (1.2)$$

y la evolución en el tiempo de este estado inicial sin perturbar es

$$|\psi_{H'=0}(t)\rangle = \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \quad (1.3)$$

Se asume que se puede modificar la solución de orden cero incluyendo otro factor que refleje la dependencia temporal debido a la perturbación [48].

$$|\psi_{H'\neq 0}(t)\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle, \quad (1.4)$$

sustituyendo (1.4) en (1.1) se obtiene

$$\sum_n H'(t) |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \quad (1.5)$$

Sea $|k\rangle$ un estado de energía particular, utilizando la ortogonalidad de los eigenestados y expandiendo $C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots$, el término de

primer orden es [48]:

$$i\hbar \frac{dC_k^{(1)}(t)}{dt} = \sum_n C_n^{(0)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \langle k | H'(t) | n \rangle. \quad (1.6)$$

Para un estado inicial $|i\rangle$ de $H'(t)$ en $t = 0$, donde $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$, se obtiene

$$|i\rangle = C_n(0) |n\rangle.$$

Por lo tanto, el coeficiente inicial obedece lo siguiente

$$C_n(0) = \delta_{ni}.$$

En orden cero no hay dependencia del tiempo entonces se obtiene

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni},$$

y sustituyendo en el primer orden de (1.6) e integrando se obtiene

$$C_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_k - E_i)t'/\hbar} \langle k | H'(t') | i \rangle dt'. \quad (1.7)$$

Los índices en $C_k(t)$ son removidos para $k \neq i$ y no se resuelve para órdenes mayores; por lo tanto, (1.7) nos da el coeficiente completo [48]. La ecuación (1.7) tiene la forma de una transformación de Fourier por lo que podemos interpretar el resultado como el coeficiente de Fourier de la perturbación $H'(t)$ en la frecuencia de Bohr [48]

$$\omega_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}.$$

Para una perturbación con variación temporal de forma sinusoidal, en $t = 0$ se tiene una perturbación que se puede separar en una parte espacial y temporal [48]

$$H'(t) = V(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}),$$

donde V es una función espacial, sustituyendo esta perturbación en (1.7) se obtiene la probabilidad para que ocurra una transición de un estado $|i\rangle$ a un estado $|f\rangle$

$$C_f(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right], \quad (1.8)$$

1.3. TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO.9

donde $V_{fi} = \langle f|V|i\rangle$. Para obtener la probabilidad del estado $|i\rangle$ al estado $|f\rangle$ elevamos el módulo al cuadrado de (1.8) y si la condición de resonancia se satisface uno de los dos términos es el término dominante debido a que el denominador se aproxima a cero, esto dependerá del signo de $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ [48].

- Si el estado inicial tiene menor energía que el estado final la diferencia $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ es positiva y $\omega = \omega_{fi}$, esto se conoce como absorción.
- si el estado inicial tiene mayor energía que el estado final, entonces la diferencia $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ es negativa y $\omega = -\omega_{fi}$, esto se conoce como emisión.

Considerando el caso de absorción, la probabilidad de medir el sistema en el estado final es

$$|C_f(t)|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left[\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t\right]}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2}.$$

Si la perturbación es debida a un gran número de modos de oscilación, existe un casi continuo de valores de ω y la perturbación tiene la forma [48]

$$H' = \sum_{\omega} V^{(\omega)} e^{-i\omega t} + V^{(\omega)*} e^{i\omega t}.$$

La probabilidad de transición de i a f en un tiempo t debido a esta perturbación se encuentra sumando sobre las probabilidades para todos los modos individuales, y si la intensidad de modos es grande se puede reemplazar por la integral [48]

$$|C_f(t)|^2 = \int \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left[\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t\right]}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} \rho(\omega) d\omega,$$

donde $\rho(\omega)$ es el número de modos por unidad de frecuencia. Asumiendo que la perturbación $V_{fi}^{(\omega)}$ puede ser considerada como constante sobre este rango de modos y $\rho(\omega)$ varía muy lento de tal modo que $\rho(\omega)$ puede ser reemplazado por $\rho(\omega_{fi})$ sobre este rango de modos se obtiene

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{\text{sen}^2\left[\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t\right]}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} d\omega. \quad (1.9)$$

Utilizando el cambio de variable $X = \frac{\omega_{fi} - \omega}{2}t$ y asumiendo que $\text{sinc}^2 X$ tiende a cero cuando $X = \frac{\omega_{fi}}{2}t$ entonces el límite superior de la integral puede ser reemplazado por ∞ ; por lo tanto, (1.9) se convierte en

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} 2t \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 X dX.$$

Resolviendo la integral se obtiene

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{2\pi t |V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2}. \quad (1.10)$$

Debido a que $|V_{if}^{(\omega)*}| = |V_{fi}^{(\omega)}|$, las probabilidades de transición para emisión y absorción son iguales. Definimos la probabilidad de transición W_{if} como la probabilidad de una transición $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ por unidad de tiempo. Podemos escribir

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^{(\omega)}|^2 \rho(\omega), \quad (1.11)$$

donde $\hbar\omega = \pm(E_f - E_i)$. La ecuación (1.11) recibe el nombre de la regla de oro de Fermi [48, 49].

1.4. Interacción entre un centro electrónico y un campo de Radiación.

La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo discutida en la sección anterior nos permite estudiar la interacción entre una molécula o átomo (centro electrónico) y un campo electromagnético. Particularmente, los electrones de los iones trivalentes de tierras raras descritos en la sección 1.2. pueden ser promovidos hacia niveles energéticos mayores al interactuar con un campo de radiación, dando lugar a procesos de absorción y emisión espontánea. Consideremos el hamiltoniano de un centro electrónico en un campo electromagnético dado por [49, 50]

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V' + H_{rad} - \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(r_i, t) + \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{p}_i - \frac{e\mathbf{A}^2(r_i, t)}{c} + 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(r_i, t), \quad (1.12)$$

donde \mathbf{p}_i es el operador momento en el término de energía cinética, $\mathbf{A}(r_i, t)$ es un potencial correspondiente al término de energía cinética, V' es la energía

1.4. INTERACCIÓN ENTRE UN CENTRO ELECTRÓNICO Y UN CAMPO DE RADIACIÓN.11

potencial de interacción de los electrones con el núcleo y entre electrones, H_{rad} es el hamiltoniano de radiación libre, \mathbf{S}_i es el momento magnético y $\mathbf{B}(r_i, t)$ es el campo magnético. El término $e^2 \mathbf{A}^2$ permite interacciones entre fotones a través de sus enlaces electrostáticos con el centro electrónico para intensidades, el cual es despreciable; por lo tanto, se ignora, escribiendo $-i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}]$ y utilizando la norma de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, entonces el término de perturbación se puede escribir como [49, 50]

$$H' = \frac{-e}{mc} \sum \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(r_i, t). \quad (1.13)$$

Considerando que $\mathbf{A}(r_i, t)$ y $\mathbf{B}(r_i, t)$ son campos oscilantes

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(r_i, t) &= \sum_{modos} [\mathbf{A}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} + \mathbf{A}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)}], \\ \mathbf{B}(r_i, t) &= \sum_{modos} [\mathbf{B}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} + \mathbf{B}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)}], \end{aligned}$$

y utilizando la relación $E_k^{(0)} = i\omega_k A_k^{(0)}$ (1.13) se escribe como

$$H' = \frac{ie}{mc} \sum_{modos} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left(\frac{\mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} \cdot \mathbf{p}_i + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right) + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left(\frac{\mathbf{E}_k^{(0)*}}{\omega_k} \cdot \mathbf{p}_i + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)*} \right). \quad (1.14)$$

Considerando el primer término se observa que tiene la forma de un potencial $V^{(\omega_k)}$; por lo tanto,

$$V^{(\omega_k)} = \frac{ie}{mc} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)} \left[\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right]. \quad (1.15)$$

En la región óptica el efecto de $\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k}$ es mayor que el efecto de $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}$ y $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)} \approx 1 + i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$, aproximando el potencial $V^{(\omega_k)}$ como [49]

$$V^{(\omega_k)} \approx - \sum_i \frac{e\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{c} + \frac{e(\mathbf{l}_i + 2\mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}}{2mc} + \frac{e\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^{(0)}}{2c}, \quad (1.16)$$

esta ecuación es apropiada para los procesos de emisión y absorción.

El término

$$\sum_i \frac{e\mathbf{r}_i}{c},$$

es el dipolo eléctrico (ED). El término

$$\frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{l}_i + 2\mathbf{S}_i,$$

es el dipolo magnético (MD). El término

$$\frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i,$$

es el cuadrupolo eléctrico (EQ) [49]. Las intensidades relativas de las tres transiciones están en una proporción aproximada ED:MD:EQ $\approx 1 : 10^{-5} : 10^{-6}$ [49]. Usando el término de dipolo eléctrico para calcular la interacción del centro electrónico con la radiación, la forma apropiada de la regla de oro de Fermi es

$$W_{if}(ED) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{pol} |\langle f | \sum_i e\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} | i \rangle|^2 \rho_k(\omega). \quad (1.17)$$

La suma se realiza sobre los dos modos de polarización. Escribiendo $\mathbf{E}_k^{(0)} = E_k^{(0)} \hat{\epsilon}_k$ y usando $u(\omega) = 4\epsilon_0 k |E_k^{(0)}|^2 \rho_k(\omega)$ para la densidad de energía en el campo de radiación, podemos escribir (1.17) como

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2k\hbar^2\epsilon_0} \sum_{pol} |\langle f | \sum_i e\mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle|^2 u(\omega). \quad (1.18)$$

Este resultado es proporcional a la densidad de radiación y también para transiciones de MD y EQ. En el caso de radiación con polarización aleatoria se tiene [49]

$$\sum_{pol} |\langle f | \sum_i e\mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle|^2 = \frac{2}{3} |\langle f | \sum_i e\mathbf{r}_i | i \rangle|^2.$$

Debido a que la mayoría de los niveles tienen degeneración, se puede etiquetar a los estados de manera individual i por i_n y f por f_m , siendo las degeneraciones g_i y g_f respectivamente. Si el nivel i está bajo el nivel f , la probabilidad de transición de dipolo eléctrico para una transición de absorción de i a f se calcula sumando sobre las transiciones de los diferentes estados finales y promediando sobre las transiciones desde los estados finales si

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0 k \hbar^2} \frac{1}{g_i} \sum_{i_n} \sum_{f_m} |\langle f | \sum_i e\mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_E | i \rangle|^2 u(\omega). \quad (1.19)$$

Las probabilidades de transición para MD y EQ tienen la misma forma, reemplazando ED por MD y EQ.

Parte

1.5. Luminiscencia

En algunos materiales inorgánicos es común presenciar el fenómeno de luminiscencia a partir de agregar un dopante a dicho material; sin embargo, dicho fenómeno presenta una eficiencia óptima hasta cierta concentración. La radiación electromagnética emitida por un material luminiscente puede ocurrir en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo, los procesos de emisión ocurren como resultado de las transiciones electrónicas; es decir, los electrones de un centro electrónico son promovidos de un estado de mayor energía a uno de menor energía, siendo liberada esa diferencia de energía como un fotón. Este proceso se describe a partir de excitar un electrón con una fuente de radiación; posterior a la excitación, el centro electrónico ajusta las posiciones de su núcleo con el fin de equilibrar el sistema, este proceso se conoce como relajación. Posteriormente, el sistema puede regresar a su estado inicial partiendo de la relajación, lo que provoca la emisión de radiación, este fenómeno es conocido como fotoluminiscencia [51].

1.5.1. Emisión espontánea.

Este proceso ocurre cuando un átomo o molécula en un estado excitado emite de manera espontánea un fotón que decae a un estado de menor energía sin una fuente de radiación electromagnética. Considerando el caso de polarización aleatoria, el factor de corrección del campo local y sustituyendo $e\mathbf{r}_i$ por μ_e [49], se obtiene la probabilidad de A_{ba} para un proceso de dipolo eléctrico dado por (1.19),

$$A_{ba}(ED) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_m | \mu_e | b_n \rangle|^2. \quad (1.20)$$

Para transiciones permitidas de dipolo eléctrico donde $n = 1.7$ para una transición en el espectro visible $A(ED) \approx 10^8 s^{-1}$ [49]. Para obtener la probabilidad de emisión espontánea para el proceso de dipolo magnético se reemplaza el término ED por el término MD y se sustituye $\frac{e}{2mc}(\mathbf{1}_i + 2\mathbf{S}_i)$ por μ_m obteniendo así

$$A_{ba}(MD) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4n^3\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_m | \mu_m | b_n \rangle|^2. \quad (1.21)$$

No existe corrección del campo local para campos magnéticos en materiales no magnéticos. Para transiciones de dipolo magnético $A(MD) \approx 10^3 s^{-1}$ [49].

1.5.2. Tiempo de vida y decaimiento radiativo.

El decaimiento radiativo de un estado excitado en un sistema de dos niveles energéticos (estado excitado y estado base), está descrito por [49]

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A_{ba}, \quad (1.22)$$

al integrar (1.24) se obtiene

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-A_{ba}t}, \quad (1.23)$$

donde se define $\tau_R^{-1} = A_{ba}$ como el tiempo de decaimiento radiativo [49]. El valor esperado de t en el estado excitado, denotado por $\langle t \rangle$, es el tiempo promedio en el que el átomo está en el estado excitado, el cual se calcula a partir de la siguiente expresión [49]:

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_R}} dt = \tau_R, \quad (1.24)$$

En ausencia de procesos de decaimientos no radiativos se observa experimentalmente que el tiempo de decaimiento es igual al tiempo de decaimiento radiativo. Cuando los procesos no radiativos están presentes, el valor experimental del tiempo de decaimiento se reduce a un factor llamado tiempo de vida τ , el cual está dado por [51]

$$\tau = \frac{1}{A_{ba} + A_{(ab)n}},$$

donde $A_{(ab)n}$ es la probabilidad de decaimiento no radiativo. Si $A_{(ab)n} \gg A_{ab}$ la intensidad de luminiscencia será débil [51]. El tiempo de vida es el tiempo que los centros electrónicos permanecen en el estado excitado antes de regresar a su estado base. Se define como el tiempo requerido para que la intensidad de luminiscencia disminuya a un factor de $\frac{1}{e}$ de su valor original [51].

1.5.3. Reglas de selección.

Las transiciones de un electrón que ocurren en la capa interna de los iones de tierras raras están formalmente prohibidas por la regla de selección de Laporte, la cual dice que estados de paridad par pueden ser conectados por transiciones de dipolo eléctrico sólo con estados de paridad impar y viceversa; es decir, la suma algebraica del momento angular de los electrones en el estado inicial y final debe cambiar por un entero impar ($\Delta L = 0, \pm 1$) [51, 52]. Por otro lado, los iones de tierras raras poseen capas $d-$ o $f-$, cuyas transiciones dentro de ellas son par - par ($d \rightarrow d$) o impar - impar ($f \rightarrow f$); por lo tanto, dichas transiciones están prohibidas. En el caso de dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico, las reglas de selección para líneas espectrales en transiciones es el caso opuesto. Las transiciones son permitidas sólo entre estados de la misma paridad [52]. El término prohibido se refiere a que una transición puede ocurrir en principio; pero, con baja probabilidad y menor intensidad. Las reglas de selección nos indican cual transición podemos observar en un espectro. Para una transición permitida cerca de la región visible, la aproximación de dipolo eléctrico es la más predominante, haciendo despreciables los términos multipolares de mayor orden. Las características que deben cumplir las transiciones de dipolo eléctrico y magnético son las siguientes.

1.5.3.1. Transiciones forzadas de dipolo eléctrico y Probabilidad de transición de dipolo magnético.

Estas transiciones ocurren cuando el campo de fuerza en el cual los electrones se mueven no tiene un centro de simetría. Es el caso cuando un ion de tierra rara es colocado en un campo cristalino, el cual carece de un centro de simetría. Como resultado, la función de onda es una mezcla de paridad. La parte sin centro de simetría de la fuerza total del campo es muy pequeña, una paridad de la función de onda sigue dominando y hay una pequeña mezcla de la paridad opuesta [53]. La intensidad se determina por esa pequeña mezcla, la mayoría de las transiciones son debidas a las transiciones forzadas de dipolo eléctrico.

Para acoplamiento LS se tiene [53]:

$$\mu = \beta(L + 2S) = \beta(J + S).$$

Para un ion libre J es una constante de movimiento; por lo tanto, no puede tener componentes fuera de la diagonal. Entonces para $\alpha' \neq \alpha''$

$$\langle \alpha' | \mu | \alpha'' \rangle = \beta \langle \alpha' | S | \alpha'' \rangle. \quad (1.25)$$

Transiciones de dipolo magnético sólo pueden tomar lugar entre componentes del mismo multiplete LS ($\Delta L = \Delta S = 0$) para el cual $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. $\Delta J = \pm 1$ indica transiciones entre componentes multipletes vecinos, $\Delta J = 0$ tiene significado sólo en un campo externo, el campo cristalino puede tener influencia en las intensidades correspondientes a las transiciones de dipolo magnético, produciendo una mezcla de momento angular total J que puede inducir líneas de dipolo magnético débiles con $\Delta J = \pm 2$ [53].

1.5.4. Procesos de transferencia de energía

Los procesos de transferencia de energía se originan en el proceso de absorción de radiación por parte de un centro óptico, estos pueden ser sensibilizadores (S) o activadores (A). En general, un proceso de transferencia de energía se da mediante procesos no radiativos, lo cual implica pérdidas de energía en el proceso. El espectro de emisión del ion S y el espectro de absorción del ion A deben presentar un traslape, justificando así la conservación de energía [53]. Los mecanismos que dan origen al proceso de transferencia de energía se describen de la siguiente manera:

- La despoblación de S toma lugar mediante la emisión de un fotón que es absorbido por A . A este proceso se le conoce como transferencia de energía radiativa.
- El ion S transfiere energía al ion A , sin que ocurran procesos de emisión radiativa. A este proceso se le conoce como proceso de transferencia de energía no radiativa.
- Al no ser resonante la transferencia de energía, el exceso o falta de energía entre S y A , se justifica debido a vibraciones en la matriz. A este proceso se le conoce como transferencia de energía asistido por fonones.
- El ion sensibilizador y el ion activador son iguales, donde la transferencia de energía no radiativa induce una disminución en la intensidad de emisión por un proceso de relajación cruzada.

En general, al ocurrir procesos de transferencia de energía no radiativos, los tiempos de vida del ion S se reducen drásticamente debido al aumento de la tasa de transición no radiativa [54]. Considerando un proceso de transferencia de energía no radiativo entre los iones S y A mediante interacción multipolar, se tiene que la probabilidad para un proceso de transferencia de energía está dada por [54]:

$$W_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S^*, A | H' | S, A^* \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE, \quad (1.26)$$

donde $g_S(E)$ y $g_A(E)$ son los espectros normalizados para el ion S y el ion A respectivamente. La integral que pertenece a la ecuación (1.26) representa el traslape espectral entre los iones S y A . En general se puede escribir una expresión para las probabilidades de transferencia de energía dada por:

$$W_{et}^{(d-d, d-c, c-c)}(R) = \frac{C_{SA}^{(s)}}{R^s}, \quad (1.27)$$

donde R es la separación entre los iones S y A , s puede tomar los valores 6, 8, 10 para interacciones dipolo-dipolo ($d-d$), dipolo-cuadrupolo ($d-c$), cuadrupolo-cuadrupolo ($c-c$) respectivamente [55]. Considerando que la intensidad de emisión y el tiempo de vida radiativo decrecen debido a los mecanismos de transferencia de energía, se define la eficiencia de transferencia de energía mediante la expresión [56],

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_A}{\tau_S}, \quad (1.28)$$

donde τ_A y τ_S son los tiempos de decaimiento radiativo del ion activador y el ion sensibilizador respectivamente, los cuales se calculan a partir de la siguiente expresión [56],

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}, \quad (1.29)$$

donde $I(t)$ es la intensidad y t es el tiempo de decaimiento. Cuando el ion A está distribuido de manera aleatoria, manteniendo diferentes distancias con S , los perfiles de decaimiento no presentan un comportamiento exponencial; por lo tanto, el modelo de Inokuti-Hirayama es utilizado para ajustar los perfiles de decaimiento para interacciones multipolares, representado por la siguiente ecuación [56],

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_s t^{3/s} \right], \quad (1.30)$$

donde I_0 es la intensidad del decaimiento al tiempo $t = 0$, τ_0 es el tiempo de decaimiento radiativo intrínseco, γ_s es un parámetro que mide la transferencia de energía directa del ion sensibilizador al ion activador, s puede tomar los valores 6, 8, 10 para interacciones $d - d$, $d - c$, $c - c$ respectivamente. Los parámetros γ_s se relacionan con la distancia de interacción crítica R_C mediante la siguiente ecuación [56],

$$\gamma_s = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) N_A \left(\frac{R_C}{\tau_S^{1/s}}\right)^3, \quad (1.31)$$

donde $\Gamma(1 - \frac{3}{s})$ es la función gama, N_A es la concentración del ion sensibilizador, τ_S es el tiempo de vida del ion sensibilizador. Por otro lado, se utiliza la distancia promedio sobre una distribución de iones aleatoria [57]

$$D_{ave} = 2 \left(\frac{3}{4\pi N_A}\right)^{1/3}, \quad (1.32)$$

con el objetivo de identificar si los procesos de relajación cruzada se originan entre clústeres de pares $S - A$ ($R_C < D_{ave}$) o pares $S - A$ distribuidos de manera aleatoria ($D_{ave} < R_C$).

1.5.5. Colorimetría

La colorimetría espectrométrica de alta precisión se determina mediante el protocolo “*Commission internationale de l’Éclairage*” (CIE), el cual establece que en un sistema que compone un estímulo de color, se puede determinar mediante la especificación de un triestímulo, para las funciones de emparejamiento mediante los estímulos de referencia R, G, B cuya radiación monocromática son las longitudes de onda $\lambda_R = 700.00 \text{ nm}$, $\lambda_G = 546.10 \text{ nm}$, $\lambda_B = 435.80 \text{ nm}$, respectivamente [58]. Para determinar cualquier longitud de onda monocromática en el espectro visible, los estímulos de referencia deben lograr un emparejamiento, definido como una combinación lineal de los estímulos R, G, B. La curva de colores espectrales se define por las funciones de emparejamiento de color $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, las cuales están relacionadas a una función de potencial espectral $P(\lambda)$ dadas por [59],

$$X = \int_{380}^{780} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (1.33)$$

$$Y = \int_{380}^{780} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad (1.34)$$

$$Z = \int_{380}^{780} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda. \quad (1.35)$$

Por otra parte, las coordenadas de cromaticidad para colores espectralmente puros, se encuentran proyectando todos los puntos cuyas coordenadas son iguales a las funciones de emparejamiento de color y considerando una longitud de onda no monocromática se obtiene [59],

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (1.36)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (1.37)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (1.38)$$

La distancia y dirección para un punto en el diagrama de cromaticidad (CIE1931) son parámetros utilizados para especificar la pureza de color de dicho punto. La pureza de color se define como la razón de la distancia desde un punto (x_s, y_s) a (x_i, y_i) , y la distancia desde un punto (x_d, y_d) a (x_i, y_i) , donde (x_s, y_s) son las coordenadas de cromaticidad en el diagrama CIE1931, (x_i, y_i) son las coordenadas del centro del diagrama CIE1931 cuyos valores son (0.310, 0.316), y (x_d, y_d) son las coordenadas de la longitud de onda dominante definida por λ_d , esta razón indica que tan cercano es el punto (x_s, y_s) al estímulo monocromático λ_d , la expresión para la pureza de color está dada por la siguiente ecuación [58, 59],

$$CP = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100. \quad (1.39)$$

En el diagrama CIE1931 mediante una curva de radiación es posible determinar la temperatura de color de las coordenadas de cromaticidad, dicha curva recibe el nombre de curva Planckiana [59]. La temperatura de color está define para longitudes de onda que se ubican en la curva Planckiana; sin embargo, si la longitud de onda no posee coordenadas de cromaticidad que se hallen en la curva Plackiana; pero, se encuentran cerca, se define la

temperatura de color correlacionada como la temperatura de un cuerpo negro cuya cromaticidad se parece a un cuerpo coloreado [59]. La temperatura de color correlacionada es una función de la tangente dada por [60],

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33, \quad (1.40)$$

donde n es la tangente del ángulo entre el eje y y la línea dibujada desde el epicentro (x_e, y_e) cuyos valores son $(0.3320, 0.1858)$, hasta un punto (x, y) en la curva Plackiana, dado por la expresión [60],

$$n = \frac{(x - x_e)}{(y - y_e)}.$$

1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica utilizada para analizar sólidos a partir de identificar y cuantificar los elementos que los componen, exceptuando el H y He [61]. El principio fundamental de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde una muestra es irradiada con rayos X y la energía cinética emitida por los electrones de la muestra es analizada. La energía de los rayos X se relaciona con la energía de enlace del electrón (E_b), la energía cinética del electrón (K_e) y una función de trabajo espectroscópica del analizador (Φ_A), mediante la siguiente expresión [61]:

$$E_b = h\nu - K_e - \Phi_A.$$

El espectro obtenido en la medición está dado por intensidades en función de la energía de enlace E_b que representa el orbital desde el cual son expulsados los fotoelectrones. Para un compuesto de n elementos, la siguiente relación describe la concentración atómica de cada elemento presente en la muestra [61]:

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=1}^n (I_j/S_j)},$$

donde I_i es la intensidad medida del elemento i , S_i es el factor de sensibilidad del elemento i , I_j es la intensidad medida del elemento j y S_j es el factor de sensibilidad del elemento j . La energía de los fotoelectrones no cambia

dependiendo de la fuente de rayos X, lo que cambia es la energía cinética. Cada elemento tiene un único espectro basado en los niveles energéticos, y cualquier transición con una energía de enlace menor que la energía de la fuente de rayos X es observada en el espectro.

1.7. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la composición estructural y de fase en un sólido. El principio de esta técnica se basa en un haz de rayos X que es difractado por una muestra sólida en un haz compuesto por muchos rayos que se encuentran en fase y que son reflejados por los átomos de la muestra. La relación que deben cumplir los rayos difractados es conocida como la ley de Bragg dada por la siguiente expresión [62]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos paralelos, θ es el ángulo entre los rayos de incidencia y los planos de dispersión, el haz incidente y el haz difractado deben cumplir dos relaciones geométricas [62]:

- El haz incidente, el haz difractado y la normal al plano de difracción están siempre en el mismo plano;
- El ángulo entre el haz transmitido y difractado siempre es 2θ el cual se conoce como ángulo de difracción y en la mayoría de los experimentos es el ángulo que se mide.

Esta técnica permite evidenciar la estructura amorfa que poseen los materiales vítreos descrita en la Sección 1.1. Los sólidos amorfos se caracterizan por una completa ausencia de periodicidad y tendencia a un ordenamiento a corto alcance en comparación con materiales cristalinos, presentando ordenamientos a largo alcance, mostrando una preferencia estadística para una distancia interatómica particular, dando como resultado un patrón de difracción de rayos X que presenta una o dos bandas anchas centradas en algún punto del difractograma.

1.8. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización desarrollada con el propósito de observar características estructurales de un material mediante la identificación de los principales enlaces químicos en un material y el tipo de moléculas presentes. La técnica consiste en incidir radiación infrarroja en una muestra, observando la respuesta del material mediante espectros de transmitancia o absorbancia [63]; dichos espectros proporcionan información sobre las especies que se encuentran mediante el análisis de las bandas observadas.

Previo a la interacción con radiación infrarroja, las moléculas se encuentran en un estado energético E_1 ; posteriormente, al interactuar con dicha radiación, las moléculas son promovidas a un estado energético E_2 , generando en respuesta modos vibracionales en cada molécula [63]. En general, los modos vibracionales se clasifican de dos formas: vibraciones de tensión y vibraciones de flexión [63]. Las vibraciones de tensión corresponden a un cambio en la longitud del enlace que une a los átomos; por otro lado, las vibraciones de flexión corresponden a un cambio en el ángulo de enlace. Las moléculas poliatómicas con n átomos poseen $3n$ grados de libertad, de los cuales tres representan movimiento traslacional en una dirección mutuamente perpendicular, y otros tres representan movimiento rotacional, lo cual deja $3n - 6$ grados de libertad, los cuales corresponden a los grados en los que los átomos de una molécula no lineal pueden vibrar [63]. Los vidrios que poseen distintos contenidos de B_2O_3 presentan bandas en la región de $400 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ [64], tal como se menciona en la sección 1.1.1. los vidrios con distintos contenidos de B_2O_3 tienden a formar unidades BO_3 y BO_4 [64]. La espectroscopia infrarroja permite estudiar la formación de unidades relacionadas al B_2O_3 las cuales están asociadas a la alta energía de fonón alrededor de 1400 cm^{-1} .

1.9. Espectroscopia UV-Vis-NIR

La espectroscopia UV-Vis-NIR, es una técnica de caracterización basada principalmente en el proceso de absorción de radiación en el rango ultravioleta-visible-infrarrojo cercano ($200\text{-}2500 \text{ nm}$). Al interactuar un sólido no me-

tático con radiación, esta es absorbida por una molécula que promueve sus electrones desde su estado $|i\rangle$ a un estado $|f\rangle$. Esta técnica de caracterización es utilizada para identificar las bandas de absorción que se obtienen a partir del espectro de transmisión. El coeficiente de absorción de un material es proporcional a la probabilidad de transición de la ecuación (1.19) mediante la siguiente relación [65]:

$$\alpha(E) = A_c \sum_{i,f} W_{i,f} n_i n_f,$$

donde A_c es una constante de proporcionalidad, $W_{i,f}$ es la probabilidad de transición entre estados, n_i y n_f son la densidad de electrones de los estados inicial y final respectivamente. Para una transición directa permitida se obtiene la siguiente relación de proporcionalidad [65, 66]:

$$\alpha(E) \propto (E - E_g)^{1/2}.$$

Por otro lado, para transiciones indirectas permitidas se observa la siguiente relación [65, 66]:

$$\alpha(E) \propto (E - E_g \pm \hbar\Omega),$$

donde E es la energía mínima necesaria para promover un electrón a la banda de conducción, E_g es la energía del band gap, $\pm\hbar\Omega$ indica la emisión o absorción de fonones para asistir a la transición indirecta.

La intensidad de absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y el band gap dada por la siguiente ecuación [66]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (1.41)$$

donde A es la constante de proporcionalidad, h la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón. El valor de n depende de la naturaleza del tipo de transición electrónica. Los valores asociados a este tipo de transiciones son los siguientes: $n = 2$ permitida directa, $n = 1/2$ permitida indirecta [66]. La obtención de la energía del band gap a partir de la siguiente relación es mediante un ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$ donde la constante A es la pendiente de la gráfica en la región lineal [66].

1.10. Teoría de Judd-Ofelt

La teoría desarrollada por B. R. Judd y G. S. Ofelt [67, 68], se basa en el estudio de las aproximaciones estáticas, de ion libre y de configuración única.

En el modelo estático el ion central es afectado por iones de la matriz donde se alberga mediante el campo cristalino o ligando. En el modelo de iones libres el ambiente de la matriz produce el campo cristalino estático, comportándose como una perturbación en el hamiltoniano del ion libre. En la configuración única, la interacción de electrones entre configuraciones es despreciada. La teoría de Judd-Ofelt describe las intensidades correspondientes a las transiciones en los iones lantánidos incorporados en sólidos, basándose en el análisis del espectro de absorción a temperatura ambiente suponiendo que el desdoblamiento de cada nivel está igualmente poblado [58, 69]. Considerando un espectro de absorción polarizado $\sigma_a(\lambda)$ a lo largo de distintas bandas de absorción que corresponden a un número q de distintas transiciones $J \rightarrow J'$, a partir de dicho espectro se determina la línea de fuerza experimental como como [69],

$$S_{ED}^{meas}(J \rightarrow J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3h(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} \int \sigma_a(\lambda) d\lambda - n S_{MD}(J \rightarrow J') \right], \quad (1.42)$$

donde $S_{MD}(J \rightarrow J')$ es la contribución de dipolo magnético (MD) dada por [70],

$$S_{MD}(J \rightarrow J') = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 |\langle \Psi_J | L + 2S | \Psi_{J'} \rangle|^2,$$

donde $\bar{\lambda}$ es la longitud de onda del baricentro correspondiente a la transición $J \rightarrow J'$, h es la constante reducida de Planck, m_e es la masa del electrón, c es la velocidad de la luz, e es la carga del electrón, J es el momento angular total, n es el índice de refracción del sólido. El resultado de promediar las polarizaciones de $S_{ED}^{meas}(J \rightarrow J')$ remueve los efectos de anisotropía; por lo tanto, la fuerza de línea adquiere la forma [69, 70]:

$$S_{ED}^{cal}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \Psi_J | U^{(t)} | \Psi_{J'} \rangle|^2, \quad (1.43)$$

donde Ω_t son los parámetros de Judd-Ofelt, los cuales miden la fuerza del campo cristalino en el sitio del ion activo, los valores $|\langle \Psi_J | U^{(t)} | \Psi_{J'} \rangle|^2$ son los elementos de matriz reducida al cuadrado correspondientes a la transición $J \rightarrow J'$ [70]. El cálculo de los valores Ω_t se deriva de un ajuste de mínimos cuadrados entre $S_{ED}^{cal}(J \rightarrow J')$ y $S_{ED}^{meas}(J \rightarrow J')$, donde el cálculo de la raíz

cuadrática media expresa la calidad del ajuste, la cual se expresa como [69],

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q [(S_{ED}^{meas})_i - (S_{ED}^{cal})_i]^2}{q - 3}}. \quad (1.44)$$

El cálculo de los parámetros Ω_t permite realizar el cálculo del tiempo de vida radiativo [69],

$$\tau_r(J') = \frac{1}{A_T}, \quad (1.45)$$

y el branching ratio [69],

$$\beta_r(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{A_T}, \quad (1.46)$$

donde $A_T(J \rightarrow J')$ es la probabilidad de transición radiativa total y está dada por [69],

$$A_T(J \rightarrow J') = \sum_J A(J \rightarrow J'), \quad (1.47)$$

y $A(J \rightarrow J')$ se conoce como la probabilidad de transición radiativa, dada por la siguiente expresión [69],

$$A(J \rightarrow J') = A_{ED}(J \rightarrow J') + A_{MD}(J \rightarrow J'), \quad (1.48)$$

donde

$$A_{ED}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9\bar{\lambda}^3} S_{ED}(J \rightarrow J'),$$

y

$$A_{MD}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)} \frac{n^3}{\bar{\lambda}^3} S_{MD}(J \rightarrow J').$$

Análogo a la fuerza de línea se utiliza la fuerza de oscilador dada por la siguiente expresión [69],

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(2J + 1)\bar{\lambda}} \left(\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{ED}(J \rightarrow J') + n S_{MD}(J \rightarrow J') \right). \quad (1.49)$$

Por otra parte, la fuerza de oscilador experimental está dada como [71],

$$f_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi N e^2 \bar{\lambda}^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (1.50)$$

donde N es la concentración de iones y $\alpha(\lambda)$ es el índice de absorción. La razón de ramificación, puede ser representada en términos de un parámetro χ , el cual está dado por,

$$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}, \quad (1.51)$$

este parámetro es conocido como el factor de calidad espectroscópica para medio láser [72]. A partir del cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt es posible predecir propiedades radiativas de estados excitados como la sección transversal de emisión estimulada [73],

$$\sigma_p(\lambda_p)(J \rightarrow J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2 \Delta\lambda_{eff}} A(J \rightarrow J'), \quad (1.52)$$

donde λ_p es la longitud de onda de la banda de emisión, $\Delta\lambda_{eff}$ es el ancho de banda efectivo, el cual está dado por [74],

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda_p) d\lambda}{I(\lambda_p)}. \quad (1.53)$$

Del parámetro $\sigma_p(\lambda_p)(J \rightarrow J')$ se derivan el ancho de banda de ganancia óptica

$$(\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}), \quad (1.54)$$

la ganancia óptica

$$(\sigma_p \times \tau_r), \quad (1.55)$$

y la eficiencia cuántica

$$\eta_Q = \frac{\tau}{\tau_r} \times 100. \quad (1.56)$$

donde τ es el tiempo de vida del ion albergado en el sólido [74].

2

Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se realiza una descripción de los reactivos utilizados, el proceso de síntesis llevado a cabo para la fabricación de los sistemas vítreos, la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas y los equipos en los cuales se llevaron a cabo las mediciones.

2.1. Reactivos

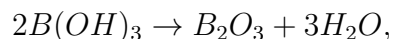
En la Tabla 2.1 se presentan las descripciones y características físicas de cada reactivo utilizado para llevar a cabo la síntesis de los sistemas vítreos.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (<i>g/mol</i>)	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	Marca	Pureza
Óxido de cadmio	CdO	128.41	900–1000	Sigma-Aldrich	$\geq 99.99\%$
Ácido bórico	$B(OH)_3$	61.83	170.9	Sigma-Aldrich	$\geq 99.50\%$
Nitrato de neodimio hexahidrato	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	438.34	69 – 71	Sigma-Aldrich	$\geq 99.90\%$
Nitrato de praseodimio hexahidrato	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	435.01	69 – 71	Sigma-Aldrich	$\geq 99.90\%$

Tabla 2.1: Características físicas y descripción de los reactivos utilizados.

2.2. Síntesis de muestras

Se propone la fabricación del sistema $CdO - B_2O_3$ en distintas proporciones con el objetivo de encontrar la composición adecuada para llevar a cabo un dopaje con Nd^{3+} y Pr^{3+} . El B_2O_3 se obtiene partiendo del ácido bórico ($B(OH)_3$) mediante la siguiente relación estequiométrica:



donde el punto de fusión del B_2O_3 es de aproximadamente $450^{\circ}C$. La composición de las muestras se presenta en la Tabla 2.2. Se pesaron 7 g de reactivo para cada muestra en una báscula analítica de la marca U.S. Solid modelo USS-DBS (Figura 2.1), posteriormente se fundieron en una mufla Across International modelo CF1700 (Figura 2.2) a $1200^{\circ}C$ durante una hora con excepción de las muestras que presentan 90 y 80 % *mol* de B_2O_3 que fueron fundidas durante treinta minutos, debido al bajo punto de fusión del $B(OH)_3$ ($\approx 170^{\circ}C$). En la Figura 2.3 se aprecia que las muestras presentaron una coloración blanca opaca propia de un material cerámico hasta 40 % *mol* de B_2O_3 ; en contraste, las muestras con contenidos desde 70 % *mol* de

CdO presentaron una coloración amarilla transparente propia de un material vítreo.

Contenido de <i>CdO</i> (% mol)	Contenido de <i>B₂O₃</i> (% mol)
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50
60	40
70	30
80	20

Tabla 2.2: Variación en la composición del sistema *CdO* – *B₂O₃*.



Figura 2.1: Báscula analítica marca U.S. Solid modelo USS-DBS.



Figura 2.2: Mufia Across International modelo CF1700.

A partir de la Figura 2.3 se concluye que una proporción adecuada para llevar a cabo un dopaje en el sistema $CdO - B_2O_3$, es con los porcentajes 80-20 % *mol* respectivamente. Posteriormente se fabricaron los sistemas $80CdO - 20B_2O_3 - xNd$ y $80CdO - 20B_2O_3 - xPr$ % *mol*, donde $x = 0.0 - 2.0$, con pasos de 0.2 % *mol*. De manera análoga se pesaron 7g de reactivo para cada muestra en una báscula analítica de la marca U.S. Solid modelo USS-DBS (Figura 2.1), posteriormente se fundieron en una mufia Across International modelo CF1700 (Figura 2.2) a $1200\text{ }^\circ C$ durante una hora. Posteriormente, los reactivos fundidos fueron depositados en un molde circular y presionados con

la finalidad de obtener muestras en forma de disco, lo cual permite controlar los espesores, obteniendo así un espesor promedio de 4 mm por muestra. Las muestras presionadas se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.



Figura 2.3: Muestras de $CdO - B_2O_3$ con distintos porcentajes.

En las Figuras 2.4 y 2.5 se muestra un aspecto general de los sistemas $80CdO - 20B_2O_3 - xNd$ y $80CdO - 20B_2O_3 - xPr$ respectivamente, se observa que las muestras presentan una coloración amarilla con un moderado cambio en la tonalidad debido al aumento en la concentración de los iones dopantes; sin embargo, este cambio de tonalidad no afecta la transparencia de las muestras.

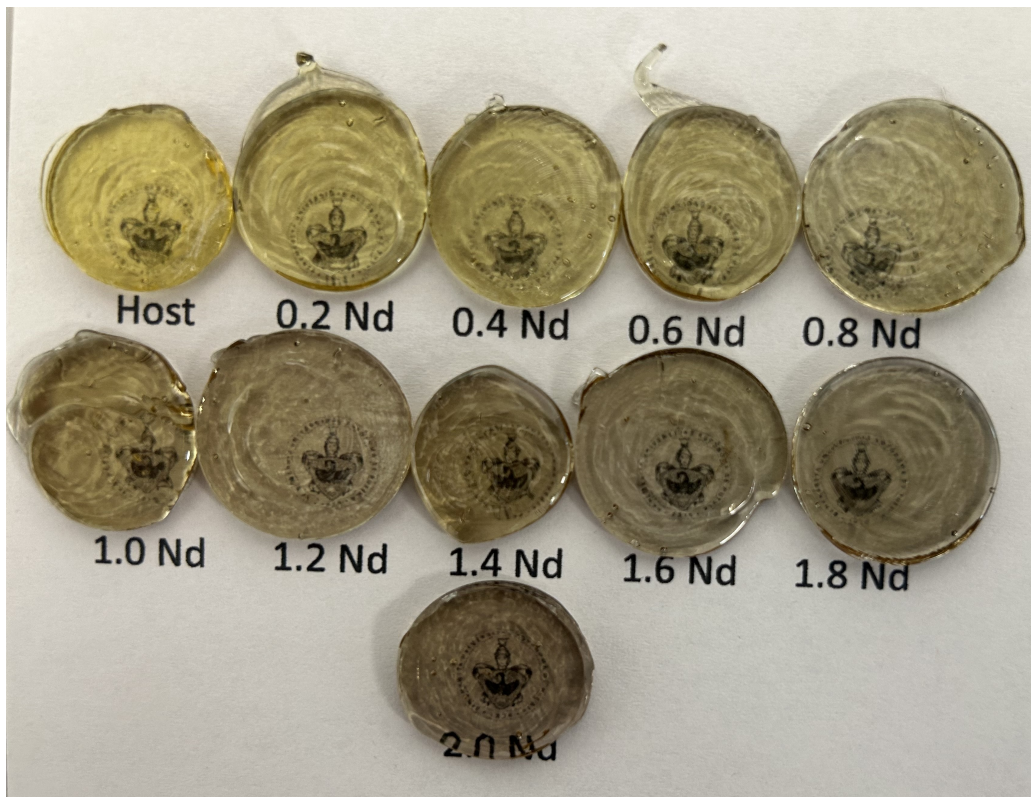


Figura 2.4: Aspecto del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3 - xNd$.

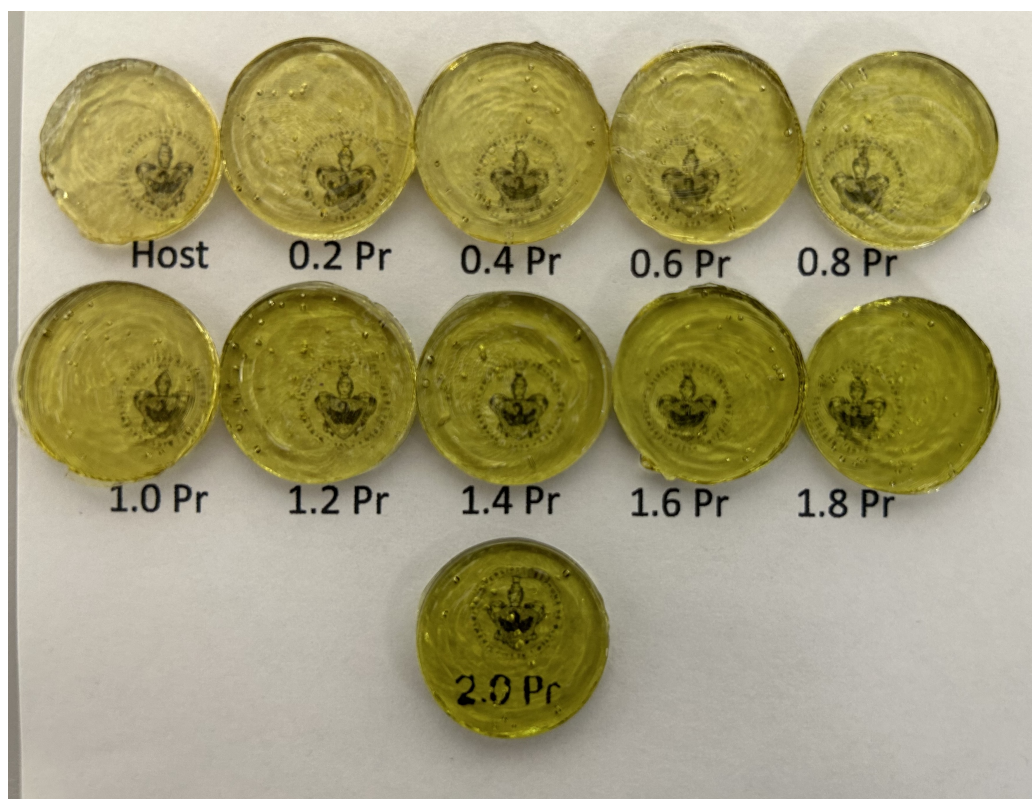


Figura 2.5: Aspecto del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3 - xPr$.

2.3. Caracterización de muestras

Con el objetivo de obtener información sobre las propiedades estructurales y ópticas de las muestras sintetizadas, se realizó la caracterización de las muestras utilizando distintas técnicas. Las pruebas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de la marca Malver Panalytical modelo Empyrean con radiación $CuK\alpha$ (Figura 2.6). Las pruebas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se llevaron a cabo en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X de la marca Thermo Scientific modelo K-Alpha (Figura 2.7). La localización de modos vibracionales se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Bruker modelo VERTEX 80 en el rango de $600 - 2000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.8). La absorción óptica se midió en el rango de $400 - 1000\text{ nm}$ para las muestras dopadas con Nd^{3+} y en el rango de $400 - 2200\text{ nm}$ para las muestras dopadas con Pr^{3+} , utilizando un espectrómetro UV-Vis-NIR

Varian Cary 5000 (Figura 2.9). Los espectros de emisión, excitación y tiempos de decaimiento se obtuvieron en un espectrómetro de luminiscencia de la marca Edingburgh Instruments modelo FLS 1000 utilizando una lámpara de Xe, un diodo láser de 808 nm con una potencia máxima de 2 W , y una lámpara de flash de Xe (Figura 2.10). Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.



Figura 2.6: Difractómetro Malver Panalytical modelo Emyrean.



Figura 2.7: Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Scientific modelo K-Alpha.



Figura 2.8: Espectrómetro Bruker VERTEX 80.



Figura 2.9: Espectrómetro UV-Vis-NIR VARIAN Cary 5000.



Figura 2.10: Espectrómetro de luminiscencia de la marca Edinburgh Instruments modelo FLS 1000.

3

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se hará un análisis de las características estructurales obtenidas en las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia infrarroja. Adicionalmente, se realizará un análisis de las características ópticas mediante los espectros de absorción, emisión y el estudio de los parámetros de Judd-Ofelt, así como los mecanismos que rigen los procesos de transferencia de energía.

3.1. Sistema $CdO - B_2O_3$

3.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras que conforman el sistema $CdO - B_2O_3$ en distintas proporciones. Se observan dos bandas anchas centradas en $2\theta = 22^\circ$ y $2\theta = 45^\circ$ asociadas a un orden de corto alcance. Adicionalmente, se presenta un pico de difracción centrado en $2\theta = 28^\circ$ relacionado a $B(HO)_3$ de acuerdo con COD: 2013259. La aparición de este pico de difracción se debe al corto periodo de tiempo en el proceso de fundido, no permitiendo el fundido completo del $B(HO)_3$. En contraste, la Figura 3.2 presenta los patrones de difracción para las muestras sintetizadas durante una hora. Todas las mues-

tras hasta 80 % *mol* de CdO presentan las características bandas anchas de un sistema vítreo (amorfo). La estructura amorfa conforme aumenta el contenido de CdO se atribuye a la alta polarizabilidad del ion Cd^{2+} [20, 21, 75].

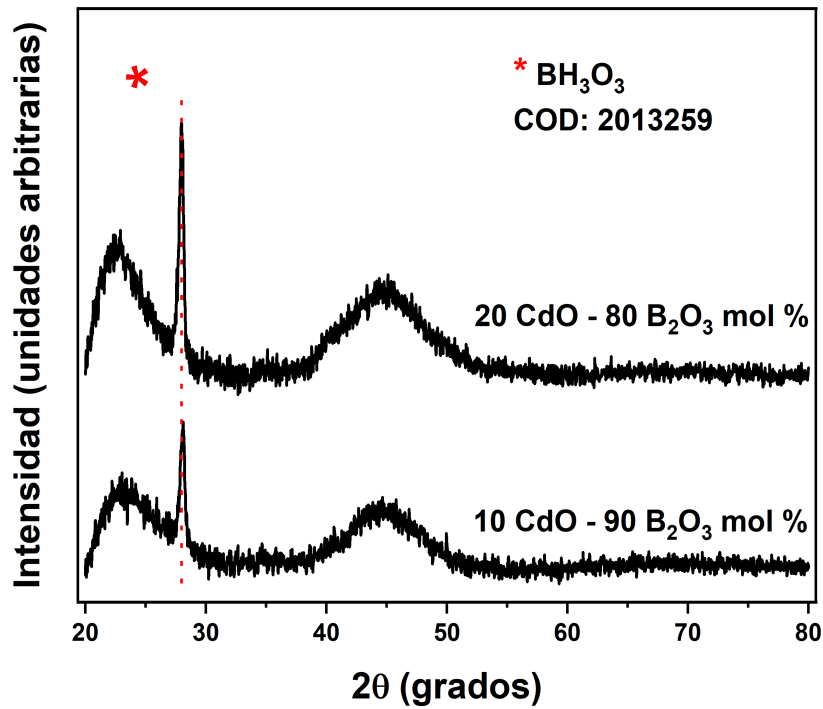


Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ sintetizado durante treinta minutos.

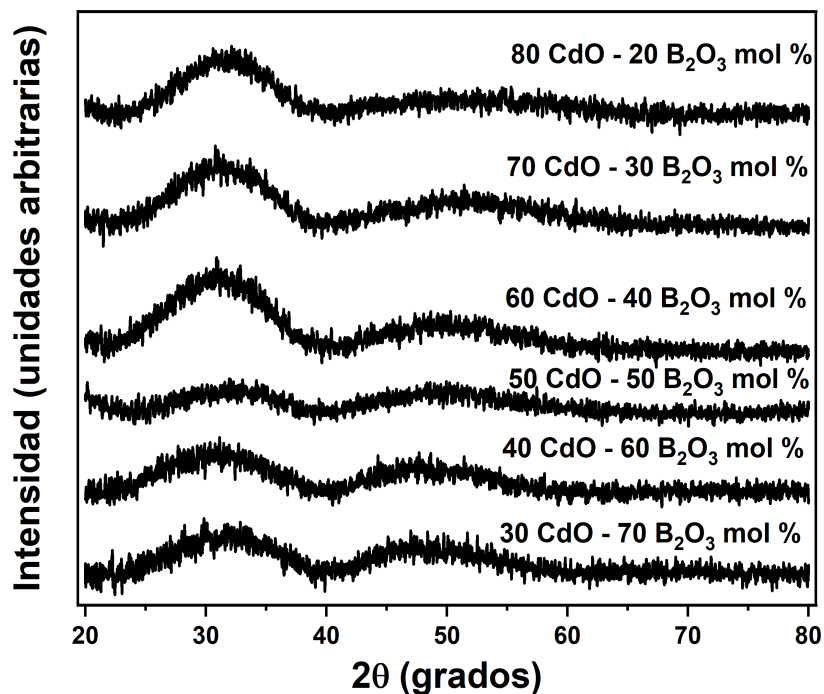


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ sintetizado durante una hora.

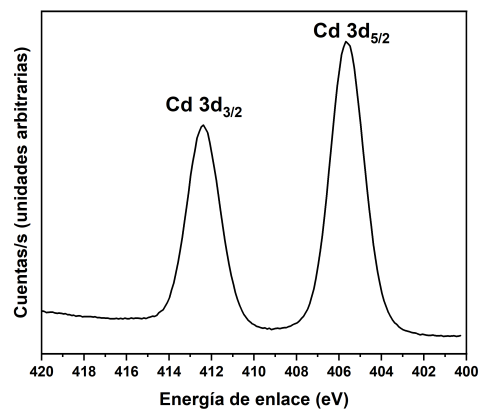
3.1.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Con el objetivo de evidenciar los elementos que componen el sistema vítreo $CdO - B_2O_3$, el análisis superficial mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (Figura 3.3) demuestra la presencia de picos relacionados a Cd $3d$, B $1s$, O $s1$. La Figura 3.3 (a) presenta dos picos relacionados al nivel $3d$ del Cd ubicados en 405.6 y 412.4 eV , asociados con los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ respectivamente, cuya separación spin órbita es de 6.9 eV [76-78]. La presencia de los picos asociados a los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ son atribuidos a una señal del ion Cd^{2+} [76-78]. El pico correspondiente al nivel $s1$ asociado al B (Figura 3.3 (b)), se encuentra centrado en 191.7 eV debido a la presencia de especies de boratos [79, 80]. Por otro lado, la región asociada al nivel $s1$ de O (Figura 3.3 (c)), despliega un pico centrado en 531.6 eV , el cual indica la

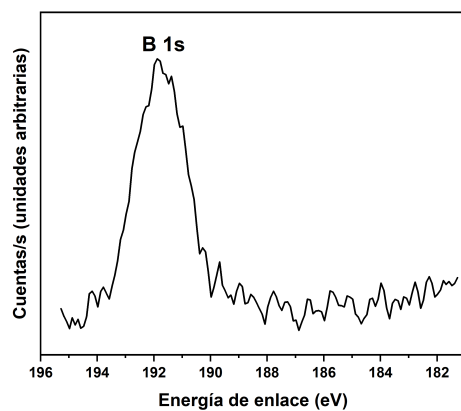
presencia de diferentes especies de oxígeno que están asociadas a $Cd - O$ [78, 80, 81]. La Tabla 3.1 presenta los porcentajes atómicos y energías de enlace correspondientes a los elementos O , Cd y B , se observa una proporción de Cd/B estimada en 1.59, sugiriendo que el sistema $CdO - B_2O_3$ es un vidrio invertido.

Elemento/Transición	Energía de enlace (eV)	Concentración (% atóm.)
$Cd 3d$	-	12.04
$Cd 3d_{5/2}$	405.6	-
$Cd 3d_{3/2}$	412.4	-
$B 1s$	191.7	7.53
$O 1s$	531.6	80.42

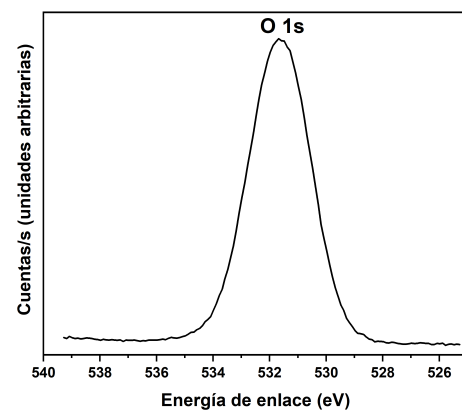
Tabla 3.1: Energía de enlace y porcentaje atómico de los elementos que conforman el sistema $CdO - B_2O_3$.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3: Espectroscopia electrónica de rayos X del sistema vítreo $CdO - B_2O_3$, demostrando la presencia de a) cadmio, b) boro, c) oxígeno.

3.1.3. Índice de refracción

En la Figura 3.4 se presenta el arreglo utilizado para realizar la medición del índice de refracción a partir de la ley de Snell,

$$n_1 \text{sen}(\theta_1) = n_2 \text{sen}(\theta_2).$$

Para la medición se utilizó un láser de 532 nm con una potencia de 1000 mW , obteniendo los valores de $\theta_1 = 25^\circ$, $\theta_2 = 14^\circ$, medidos respecto a la normal. Considerando el índice de refracción del aire como $n_1 = 1$ se calculó un índice de refracción para la matriz de $n_2 = 1.74$.

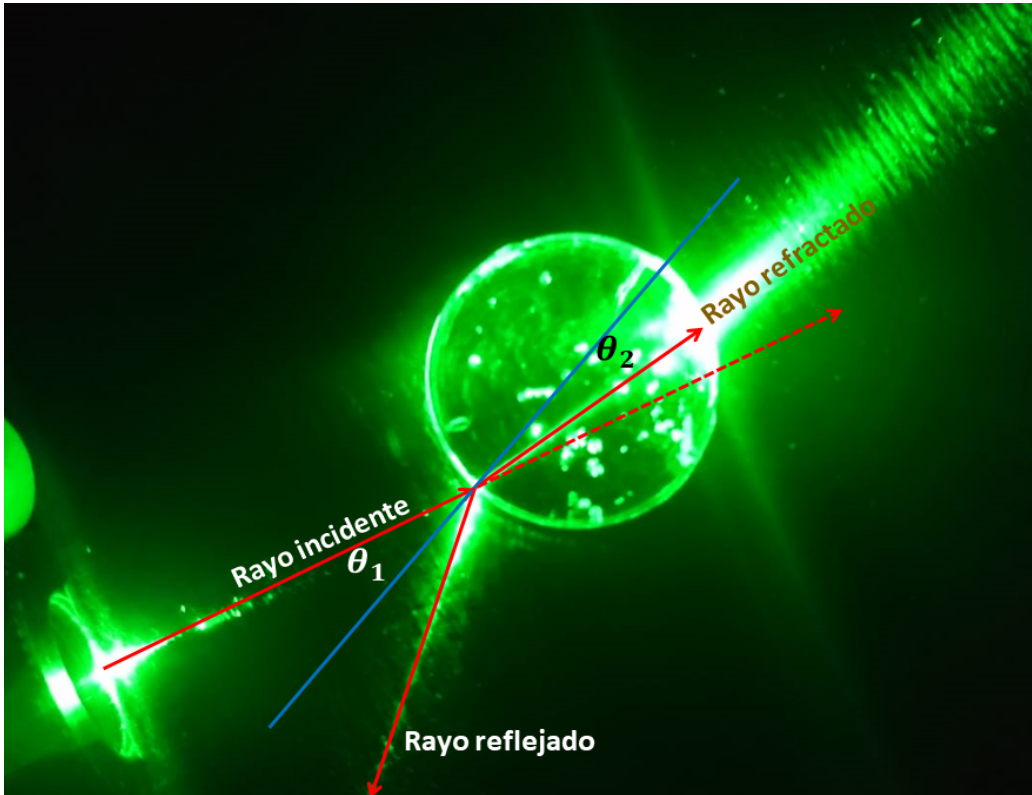


Figura 3.4: Índice de refracción del sistema vítreo $80CdO - 20B_2O_3$.

3.1.4. Densidad y concentración de iones

Se realizó el cálculo de densidad (g/cm^3) para cada muestra partiendo del principio de Arquímedes, utilizando la siguiente expresión:

$$\rho_v = \frac{W}{W_l - W_{li}} \rho_l,$$

donde W es el peso de la muestra en el aire, W_l es el peso de la muestra en el líquido de inmersión, W_{li} es el peso del líquido de inmersión sin la muestra y ρ_l

es la densidad del líquido de inmersión (xileno). Adicionalmente, se calculó la concentración de iones para el Nd^{3+} y Pr^{3+} mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{x}{M_w} \times A_v,$$

donde x es la masa del dopante en el vidrio (g), M_w es el peso molecular del dopante en reactivo (g/mol) y A_v es el número de Avogadro. Obtenido el valor de C , y realizando el cálculo de la concentración de iones por unidad de volumen ($iones/cm^3$) para los iones Nd^{3+} y Pr^{3+} , dada por la siguiente expresión:

$$N = \frac{C}{V_v},$$

donde V_v es el volumen del vidrio. Los valores de ρ_v y N para distintos porcentajes de Nd^{3+} y Pr^{3+} se encuentran en las Tablas 3.2 y 3.3 respectivamente.

Contenido de Nd^{3+} (% mol)	$\rho_v \pm 0.01$ (g/cm^3)	N ($\times 10^{20}$ iones/ cm^3)
0.0	3.97	—
0.2	3.99	0.24
0.4	3.97	0.46
0.6	3.99	0.68
0.8	3.96	0.90
1.0	3.99	1.13
1.2	3.96	1.35
1.4	3.98	1.57
1.6	3.98	1.79
1.8	3.98	2.02
2.0	3.97	2.24

Tabla 3.2: Densidad y concentración de $iones/cm^3$ del sistema vítreo $CdO - B_2O_3 - xNd^{3+}$.

Contenido de Pr^{3+} (% mol)	$\rho_v \pm 0.01$ (g/cm^3)	N ($\times 10^{20}$ iones/ cm^3)
0.0	3.97	—
0.2	3.98	0.45
0.4	3.98	0.65
0.6	3.97	0.86
0.8	3.98	1.07
1.0	3.97	1.28
1.2	3.98	1.48
1.4	3.99	1.69
1.6	3.98	1.89
1.8	3.99	2.10
2.0	3.97	2.31

Tabla 3.3: Densidad y concentración de iones/ cm^3 del sistema vítreo $CdO - B_2O_3 - xPr^{3+}$.

3.2. Sistema $CdO - B_2O_3 : xNd^{3+}$

3.2.1. Difracción de rayos X

La Figura 3.5 despliega los patrones de difracción del sistema vítreo $CdO - B_2O_3$ dopado con las concentraciones de 1.4 y 2.0 % mol de Nd^{3+} . Se observa una banda ancha centrada en $2\theta = 30^\circ$ correspondiente a una estructura amorfa. Los patrones de difracción indican que la incorporación de Nd^{3+} no modifica la estructura del sistema, lo cual demuestra una adecuada solubilidad del dopante.

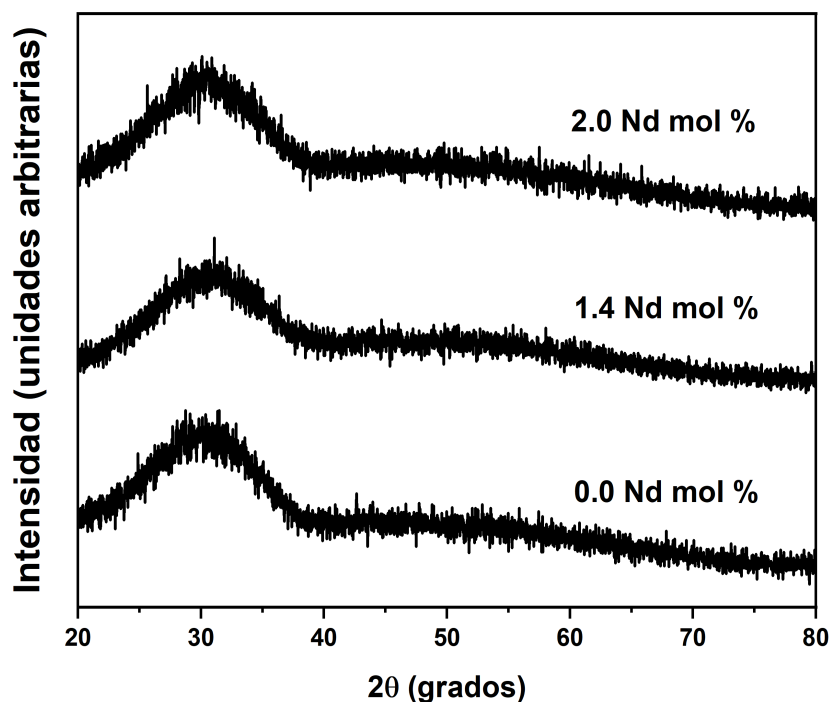


Figura 3.5: Difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 1.4, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} .

3.2.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

La Figura 3.6 presenta el espectro de absorbancia en el rango de 600-4000 cm^{-1} . Se observan bandas de absorbancia en 670, 900, 1060, 1250, 1390, 1690, 1950, 3620 y 3720 cm^{-1} . La banda centrada en 670 cm^{-1} está asociada a vibraciones de flexión $\delta(B - O - B)$ en unidades $[BO_3]^{3-}$ [82-84]. Las bandas centradas en 900 y 1060 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas de unidades tetraédricas $[BO_4]^{1-}$ [85-87]. La región que comprende las bandas centradas en 1250 y 1390 cm^{-1} se asocia a vibraciones de estiramiento simétricas de unidades $[BO_3]^{3-}$ en grupos meta, piro y ortoborato [84-86]. Se observa que la máxima energía de fonón en la matriz ($\approx 1390cm^{-1}$) proviene de unidades $[BO_3]^{3-}$; sin embargo, su intensidad es

menor en comparación con las bandas de 900 y 1060 cm^{-1} , lo cual sugiere que la adición de altas concentraciones de CdO promueve la formación de unidades $[BO_4]^{1-}$. Las regiones de 1600-2000 y 3500-3720 cm^{-1} corresponden a vibraciones de $O - H$ [85, 86], originadas por la presencia de humedad. En contenidos altos de CdO es posible promover la formación de unidades CdO_4 , CdO_6 o enlaces tipo $Cd - O - B$ alrededor de 600-800 y 1000-1600 cm^{-1} [20]; sin embargo, estos enlaces se encuentran enmascarados por la presencia de unidades BO_3 y BO_4 . Por otro lado, la vibración de enlaces $Cd - O$ es difícil de detectar debido a que la señal de vibración es inferior a los 600 cm^{-1} [20], lo cual se encuentra fuera del rango de medición del equipo.

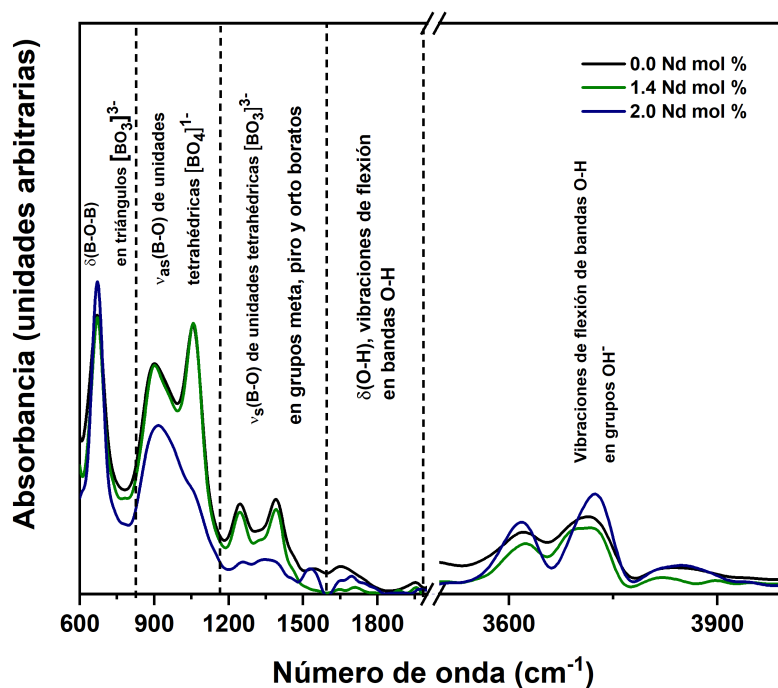


Figura 3.6: Espectros de absorción del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 1.4, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

3.2.3. Espectroscopia UV-Vis-NIR

En la Figura 3.7 se despliegan los espectros de absorción correspondientes a las muestras con 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} . Se observa que el borde de absorción se localiza alrededor de 450 *nm*. Con la incorporación de Nd^{3+} , se observan bandas de absorción en 431, 480, 512, 527, 585, 628, 684, 745, 805, 878 *nm* correspondientes a las transiciones del ion Nd^{3+} : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}+{}^2G_{9/2}+{}^2K_{15/2}+{}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2}+{}^4G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ respectivamente [88]. La Figura 3.8 (a) presenta el ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ utilizando la ecuación (1.41) y la Figura 3.8 (b) la energía de band gap para una transición directa permitida ($n = 2$). Se observa una energía de band gap alrededor de 3.13 *eV*. Asimismo, la Figura 3.10 (a) presenta el ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ utilizando la ecuación (1.41), la Figura 3.10 (b) presenta las energías de band gap para una transición indirecta permitida ($n = 1/2$), se observa una energía de band gap alrededor de 2.82 *eV*. Este comportamiento ha sido estudiado en sistemas con distintos contenidos de B_2O_3 demostrando que pueden llevarse a cabo transiciones ópticas directas, indirectas o ambas [89]. Los valores obtenidos para el sistema $CdO - B_2O_3$ sugieren que para transiciones directas e indirectas el sistema posee transparencia adecuada para albergar al ion Nd^{3+} . Por otra parte, este comportamiento sugiere que la adición del ion Nd^{3+} induce la creación de oxígenos sin puentes [90, 91]. Lo cual se confirma en el espectro de absorbancia de la Figura 3.6, debido a que el aumento en la concentración de Nd^{3+} no induce la formación de nuevas unidades BO_4 a partir de unidades BO_3 e inversamente la formación de unidades BO_3 a partir de unidades BO_4 [91, 92].

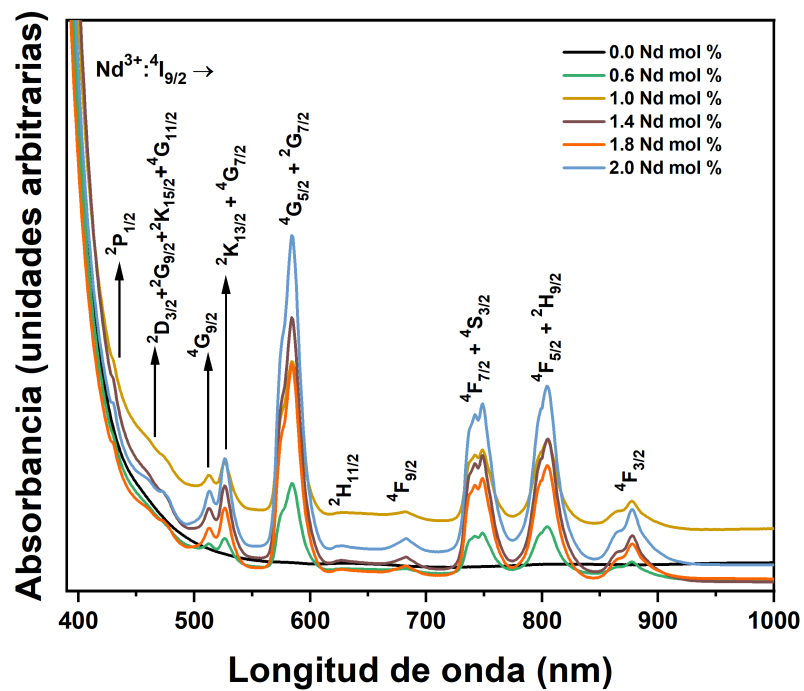
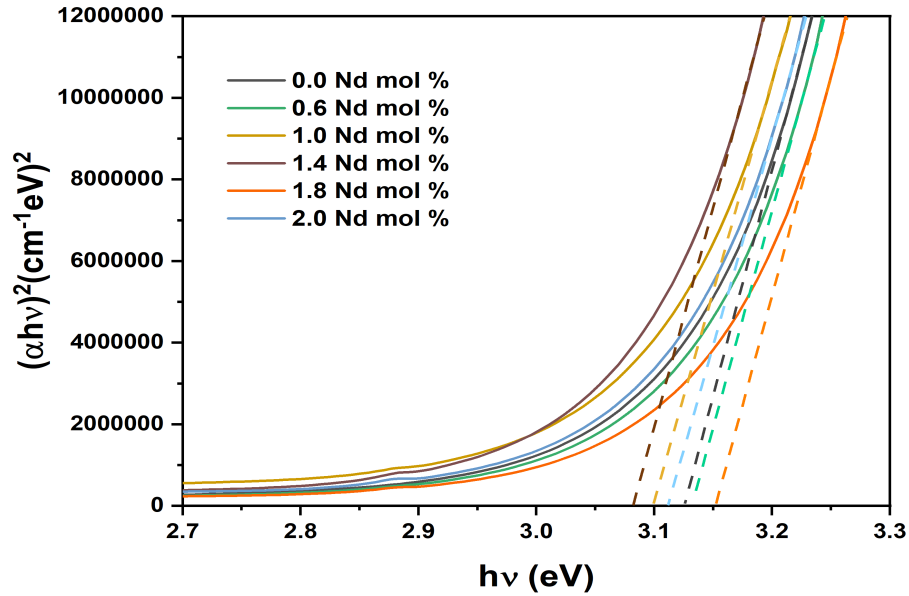
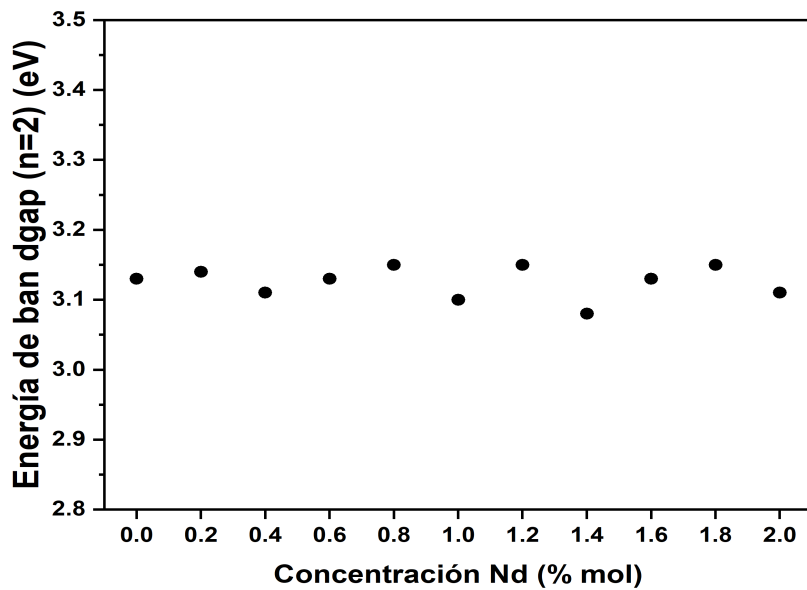


Figura 3.7: Espectros de absorción del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} .



(a)



(b)

Figura 3.8: Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

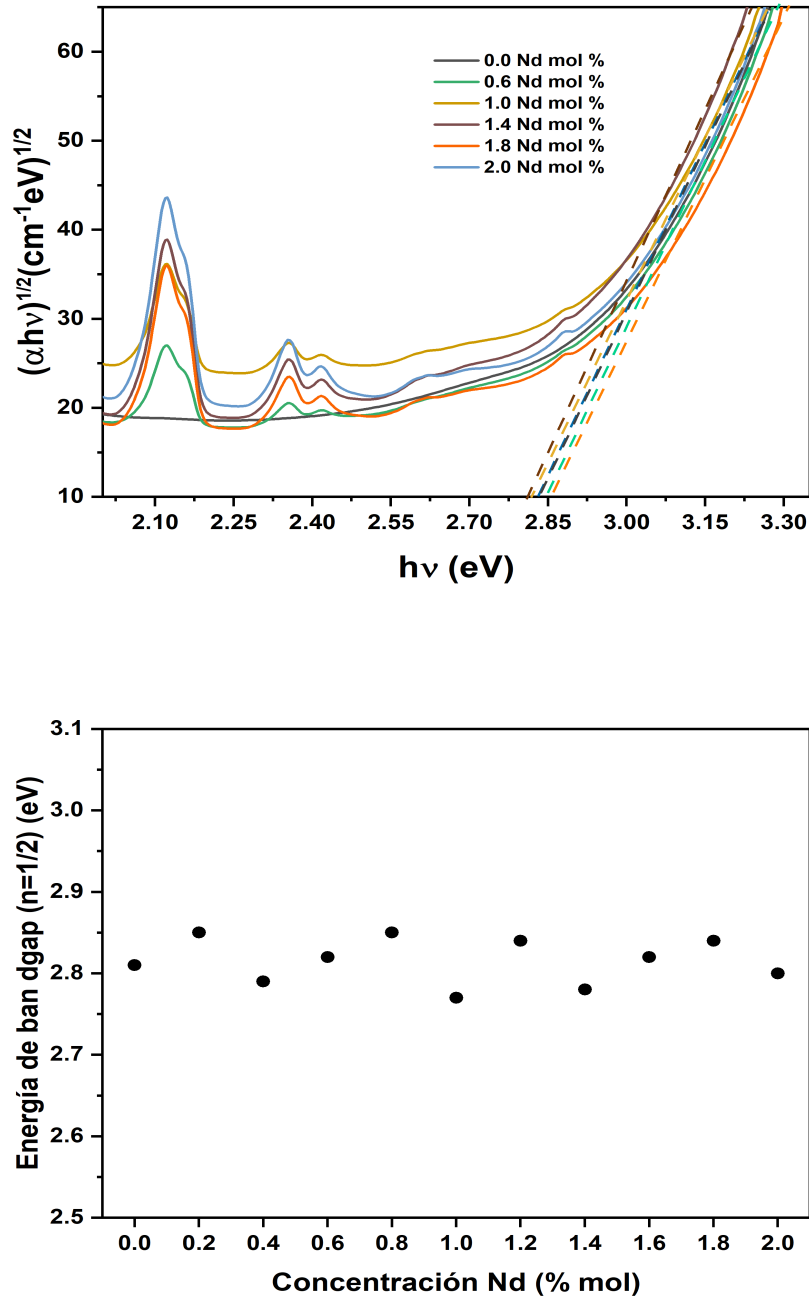


Figura 3.9: Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

3.2.4. Análisis Judd-Ofelt

A partir del análisis de los espectros de absorción presentados en la Figura 3.7, la teoría de Judd-Ofelt proporciona información sobre las propiedades radiativas originadas por el ion Nd^{3+} y estructurales del sistema $CdO-B_2O_3$, mediante el estudio de los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) [93]. La obtención de los parámetros de Judd-Ofelt se realiza mediante un ajuste de mínimos cuadrados entre la fuerza de oscilador calculada (1.49) y la fuerza de oscilador experimental (1.50). Los valores f_{exp} , f_{cal} , Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , raíz cuadrática media (RMS) y el factor de calidad espectroscópica (χ) para las concentraciones de 0.6, 1.4, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} son presentados en la Tabla 3.4. Para la muestra con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} , se observa un máximo en los valores de 18.91×10^{-6} y 18.83×10^{-6} para f_{exp} y f_{cal} respectivamente; estos valores corresponden a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, la cual satisface las reglas de selección ($|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta J| \leq 2$). Esta transición es conocida como hipersensible debido a la fuerte dependencia del ion Nd^{3+} con el entorno de la matriz que lo rodea [94]. La calidad del ajuste se refleja en los valores de $RMS = 0.62 \times 10^{-6}$. La Tabla 3.5 presenta un comparativo de los parámetros f_{exp} y f_{cal} con sistemas vítreos boratos dopados con el ion Nd^{3+} para la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$. Se observa que el sistema $CdO - B_2O_3$ posee un entorno de mayor asimetría que los sistemas vítreos de borato de zinc-estroncio-litio ($f_{exp} = 1.95 \times 10^{-6}$ y $f_{cal} = 1.36 \times 10^{-6}$) [95], borato de sodio-calcio ($f_{exp} = 4.85 \times 10^{-6}$ y $f_{cal} = 4.87 \times 10^{-6}$) [96] y borato de aluminio-litio-plomo ($f_{exp} = 7.51 \times 10^{-6}$ y $f_{cal} = 9.90 \times 10^{-6}$) [97]; en contraste, posee un entorno de mayor simetría que los vidrios de borato de zinc-aluminio-bario ($f_{exp} = 21.19 \times 10^{-6}$ y $f_{cal} = 21.19 \times 10^{-6}$) [98], borato de bismuto ($f_{exp} = 19.09 \times 10^{-6}$ y $f_{cal} = 19.06 \times 10^{-6}$) [99], borato de potasio-plomo-zinc ($f_{exp} = 23.84 \times 10^{-6}$) [100], y similar a vidrios de borato de sodio-plomo-zinc ($f_{exp} = 18.90 \times 10^{-6}$) [100].

El parámetro Ω_2 es sensible a la estructura local, lo cual proporciona información sobre el grado de asimetría del entorno que rodea a los sitios del ion Nd^{3+} [101]. En el caso del Nd^{3+} , los parámetros Ω_4 y Ω_6 proporcionan información sobre la viscosidad y rigidez de la matriz [101], y definen la viabilidad de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ para aplicaciones láser. De tal forma que un valor $\chi < 1$ indica un dominio de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y viceversa para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ [101]. En el presente trabajo se observa que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} presenta valores de $\chi = 0.67$, lo cual sugiere que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{11/2}$ es más adecuada para aplicaciones láser de 1060 nm. En la Tabla 3.5 se observa que la emisión $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ es más adecuada para aplicaciones láser en vidrios de borato de sodio-calcio [96], borato de zinc-aluminio-bario [98], borato de bismuto [99], borato de sodio-plomo-zinc [100] y borato de potasio-plomo-zinc [100]; por otro lado, menos adecuada en vidrios de borato de zinc-estroncio-litio [95] y borato de aluminio-litio-plomo [97].

Muestra 0.6 % mol de Nd^{3+}			
Transición $^4I_{9/2} \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
$^4F_{3/2}$	11377.86	1.11	1.07
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	12430.08	4.83	4.41
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	13404.83	4.79	5.01
$^4F_{9/2}$	14652.01	0.06	0.38
$^2H_{11/2}$	15875.54	0.11	0.10
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	17132.09	14.65	14.60
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$	18942.98	1.62	2.50
$^4G_{9/2}$	19523.62	0.38	0.82
$^2D_{3/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2}$	21159.54	0.11	0.57
$^4G_{11/2}$	21753.32	-	-
$^2P_{1/2}$	23234.20	0.08	0.24
<i>RMS</i>			0.47
Ω_2			3.78
Ω_4			1.57
Ω_6			3.09
$\chi = (\Omega_4/\Omega_6)$			0.51
Muestra 1.4 % mol de Nd^{3+}			
Transición $^4I_{9/2} \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
$^4F_{3/2}$	11377.86	1.85	1.60
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	12430.08	6.22	5.81
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	13404.83	6.09	6.29
$^4F_{9/2}$	14652.01	0.40	0.49
$^2H_{11/2}$	15875.54	0.13	0.13
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	17132.09	18.91	18.83
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$	18942.98	2.03	3.40
$^4G_{9/2}$	19523.62	0.50	1.15
$^2D_{3/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2}$	21159.54	0.22	0.80

${}^4G_{11/2}$	21753.32	0.05	0.17
${}^2P_{1/2}$	23234.20	0.11	0.39
<i>RMS</i>			0.62
Ω_2			4.56
Ω_4			2.56
Ω_6			3.84
$\chi = (\Omega_4/\Omega_6)$			0.67
Muestra 2.0 % mol de Nd^{3+}			
Transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
${}^4F_{3/2}$	11377.86	1.38	1.24
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	12430.08	5.48	5.09
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	13404.83	5.56	5.77
${}^4F_{9/2}$	14652.01	0.36	0.44
${}^2H_{11/2}$	15875.54	0.10	0.12
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	17132.09	16.74	16.68
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$	18942.98	1.83	2.89
${}^4G_{9/2}$	19523.62	0.45	0.95
${}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2}$	21159.54	0.19	0.66
${}^4G_{11/2}$	21753.32	0.06	0.15
${}^2P_{1/2}$	23234.20	0.10	0.28
<i>RMS</i>			0.48
Ω_2			4.28
Ω_4			1.85
Ω_6			3.55
$\chi = (\Omega_4/\Omega_6)$			0.52

Tabla 3.4: Posición de la energía de baricentro (cm^{-1}), fuerza de oscilador experimental (f_{exp} , $\times 10^{-6}$), fuerza de oscilador calculada (f_{cal} , $\times 10^{-6}$), raíz cuadrática media (*RMS*, $\times 10^{-6}$), parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$, $\times 10^{-20} cm^2$) y factor de calidad espectroscópica (χ) para las concentraciones 0.6, 1.4, 2.0 Nd^{3+}

Sistema vítreo	f_{exp}	f_{cal}	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = (\Omega_4/\Omega_6)$	Referencia
Borato de cadmio invertido	18.91	18.83	4.56	2.56	3.84	0.67	Este trabajo
Borato de zinc-estroncio-litio	1.95	1.36	0.23	0.70	0.61	1.14	[95]
Borato de sodio-calcio	4.85	4.87	1.50	0.93	2.39	0.39	[96]
Borato de aluminio-litio-plomo	7.51	9.90	0.39	3.70	2.95	1.25	[97]
Borato de zinc-aluminio-bario	21.19	21.19	5.80	3.52	5.90	0.60	[98]
Borato de bismuto	19.09	19.06	4.30	4.67	5.99	0.77	[99]
Borato de sodio-plomo-zinc	18.90	-	3.84	4.59	4.99	0.92	[100]
Borato de potasio-plomo-zinc	23.84	-	6.07	3.88	5.38	0.68	[100]

Tabla 3.5: Comparación de los valores f_{exp} ($\times 10^{-6}$), f_{cal} ($\times 10^{-6}$), $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{-20} cm^2$) y χ para la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ con vidrios boratos convencionales.

3.2.5. Luminiscencia

La Figura 3.10 despliega los espectros de excitación para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} , monitoreando la emisión en 1061 nm. Se observan distintas bandas de excitación centradas en 430, 460, 473, 512, 526, 585, 625, 682, 742, 805, 877 nm correspondientes a las transiciones del ion Nd^{3+} : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ respectivamente [102]. La longitud de onda de la banda más intensa se encuentra en 585 nm, la cual es utilizada para monitorear los espectros de emisión.

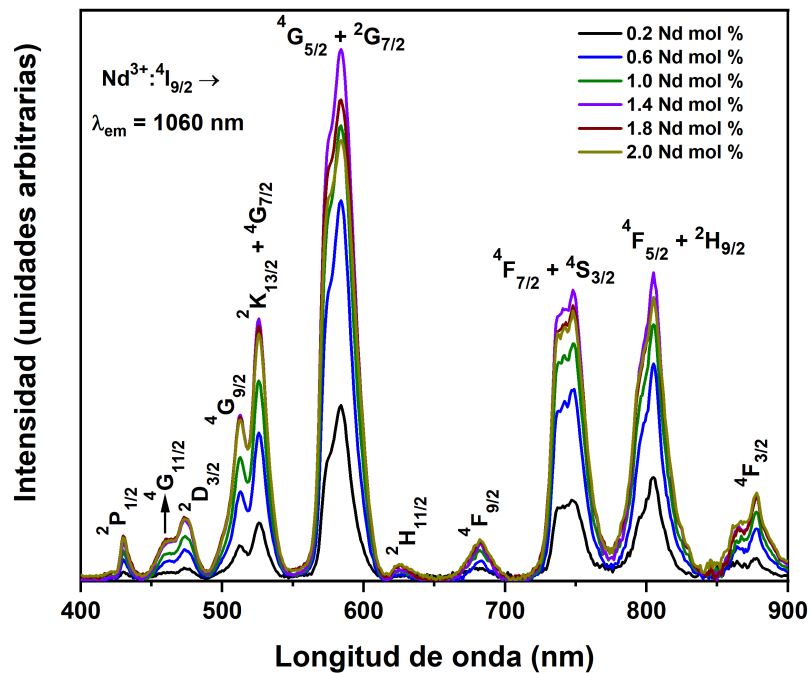


Figura 3.10: Espectros de excitación del sistema $CdO - B_2O_3$ monitoreando la emisión de 1061 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} .

La Figura 3.11 despliega los espectros de emisión en un rango de 830 a 1500 nm para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} , se observa la presencia de tres bandas de emisión en 880, 1060, 1335 nm , propias de las transiciones del ion Nd^{3+} : ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente [103]. La Figura 3.12 señala el comportamiento de la emisión en 1060 nm en función de la concentración de Nd^{3+} , observando un máximo en la emisión para la muestra con 1.4 % mol de Nd^{3+} y presentando una disminución en la intensidad de emisión para muestras de mayor concentración, debido a los procesos de relajación cruzada. La Figura 3.13 presenta el diagrama de niveles energéticos del ion Nd^{3+} , representando los canales de transiciones radiativas, no radiativas, relajación cruzada y migración de energía bajo una excitación de 585 nm . Los procesos de relajación cruzada y migración de energía entre iones vecinos ocurren mediante los mecanismos:

RC: ${}^4F_{3/2} + {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4I_{15/2}$;
 ME: ${}^4F_{3/2} + {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4F_{3/2}$.

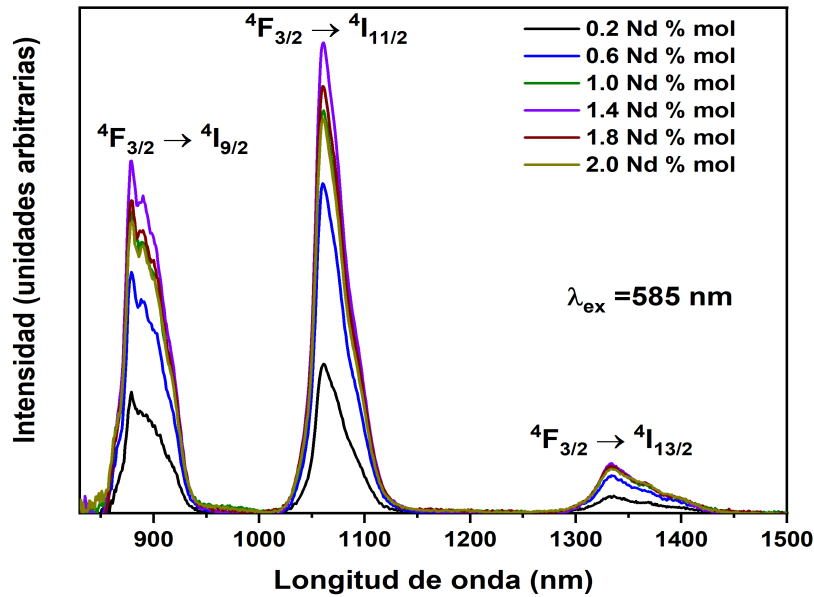


Figura 3.11: Espectros de emisión del sistema $CdO - B_2O_3$ bajo una excitación de 585 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

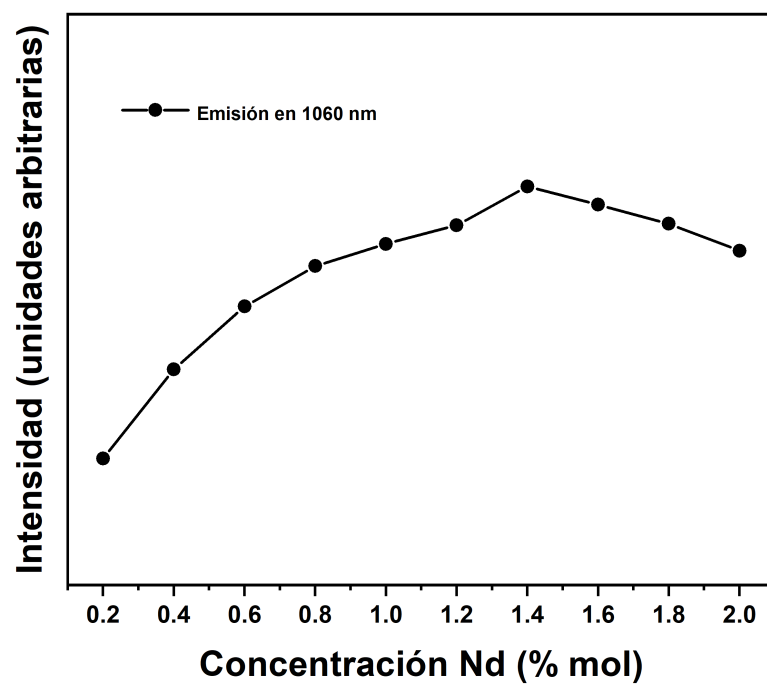


Figura 3.12: Intensidad en la emisión de 1060 nm en función de la concentración de Nd^{3+} , bajo una excitación de 585 nm .

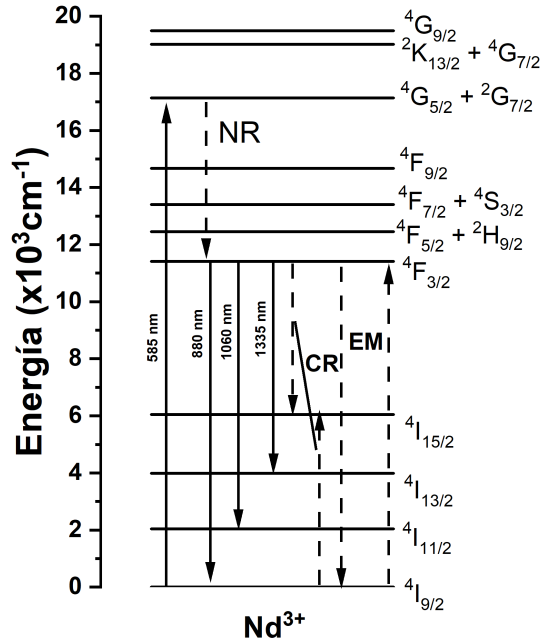
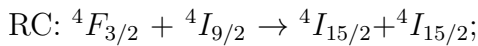


Figura 3.13: Diagrama de niveles de energía del ion Nd^{3+} .

En la Figura 3.14 se presentan los espectros de emisión bajo una excitación láser de 808 nm para distintas concentraciones de Nd^{3+} . De manera análoga a las muestras excitadas bajo 585 nm , se presentan tres bandas de emisión en 880 , 1060 , 1335 nm , propias de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente [104]. Adicionalmente se observa un máximo en la emisión para la muestra con 1.4 \% mol de Nd^{3+} (Figura 3.15), lo cual sugiere que a concentraciones mayores de Nd^{3+} , los procesos de transferencias de energía se vuelven dominantes debido al acortamiento en las distancias entre los iones $Nd^{3+} - Nd^{3+}$ [103, 104]. En la Figura 3.16 se observa el diagrama de niveles energéticos del ion Nd^{3+} , representando los canales de transiciones radiativas, no radiativas y relajación cruzada, bajo una excitación de 808 nm . Análogamente, el proceso de relajación cruzada entre iones vecinos ocurre mediante los mecanismos:



ME: ${}^4F_{3/2} + {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4F_{3/2}$.

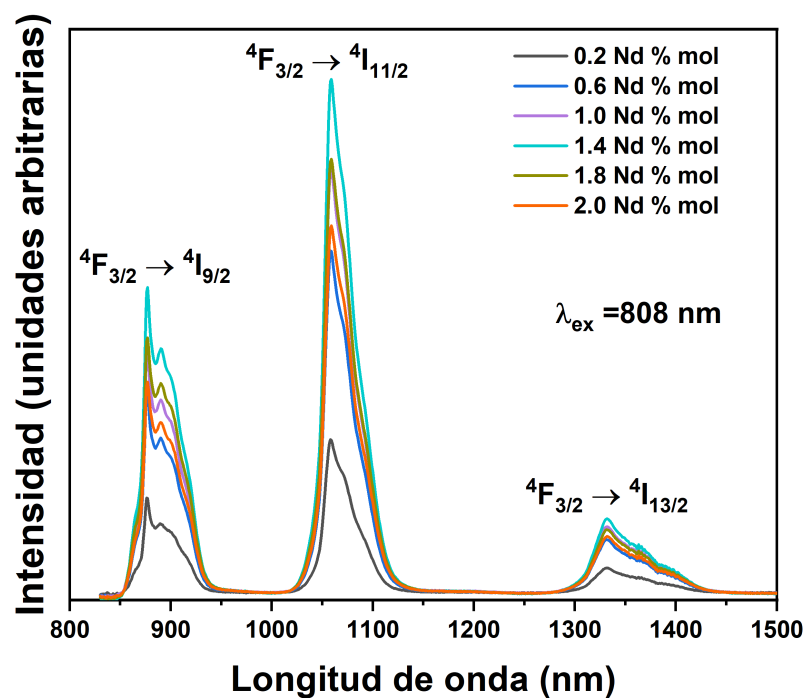


Figura 3.14: Espectros de emisión del sistema $CdO - B_2O_3$ bajo una excitación de 808 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

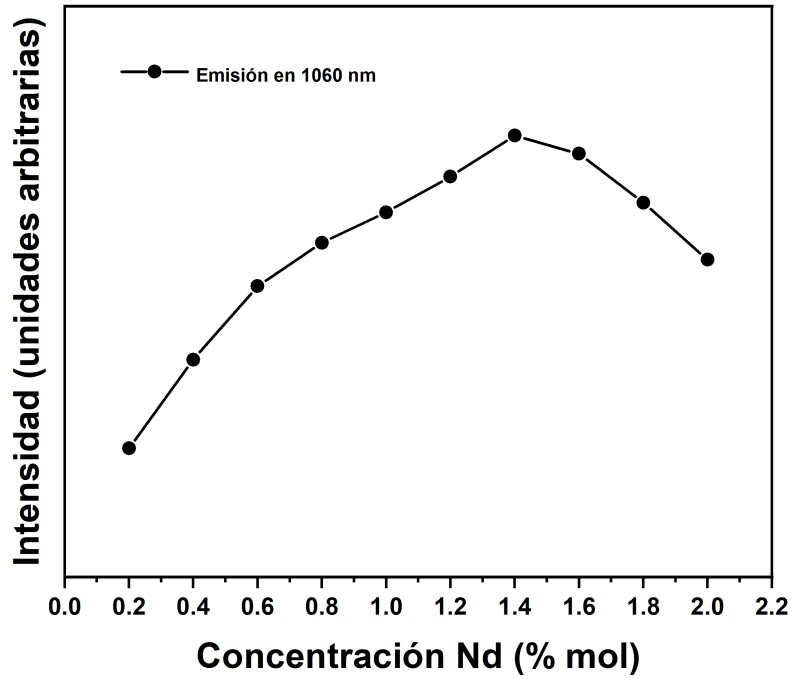


Figura 3.15: Intensidad en la emisión de 1060 nm en función de la concentración de Nd^{3+} , bajo una excitación de 808 nm .

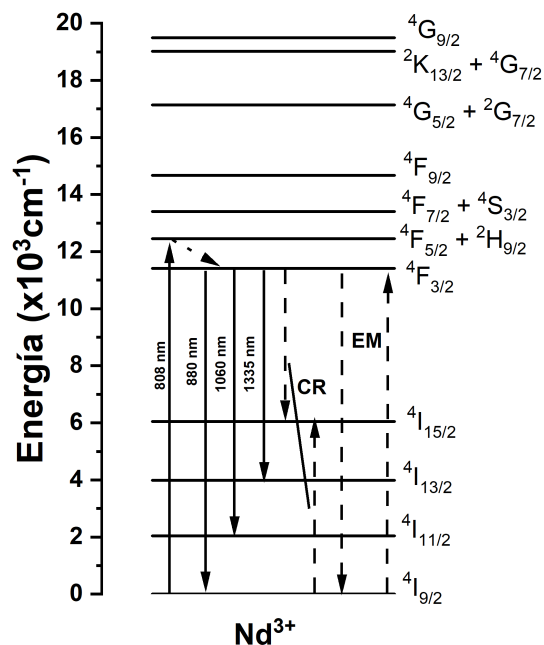


Figura 3.16: Diagrama de niveles de energía del ion Nd^{3+} .

El efecto en el incremento en la potencia láser se observa en la Figura 3.17, donde se presentan los espectros de emisión para la muestra dopada con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} realizando una variación en la potencia. De manera similar, se observan tres bandas de emisión en 880, 1060, 1335 *nm*, propias de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente [104], y un máximo en la emisión hasta una potencia de 1040 *mW* sin presentar disminución en la intensidad (Figura 3.18). Este comportamiento sugiere que el sistema no se satura hasta 1040 *mW*; adicionalmente, la matriz es adecuada para inhibir efectos térmicos.

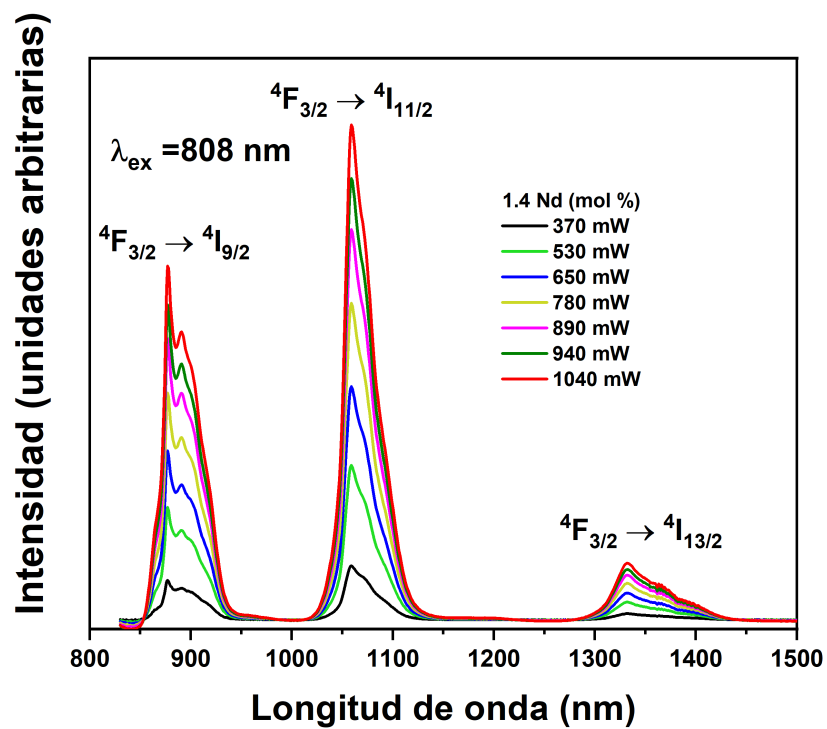


Figura 3.17: Espectros de emisión de la muestra $CdO - B_2O_3 - 1.4Nd^{3+}$ bajo una excitación de 808 nm realizando variaciones en la potencia.

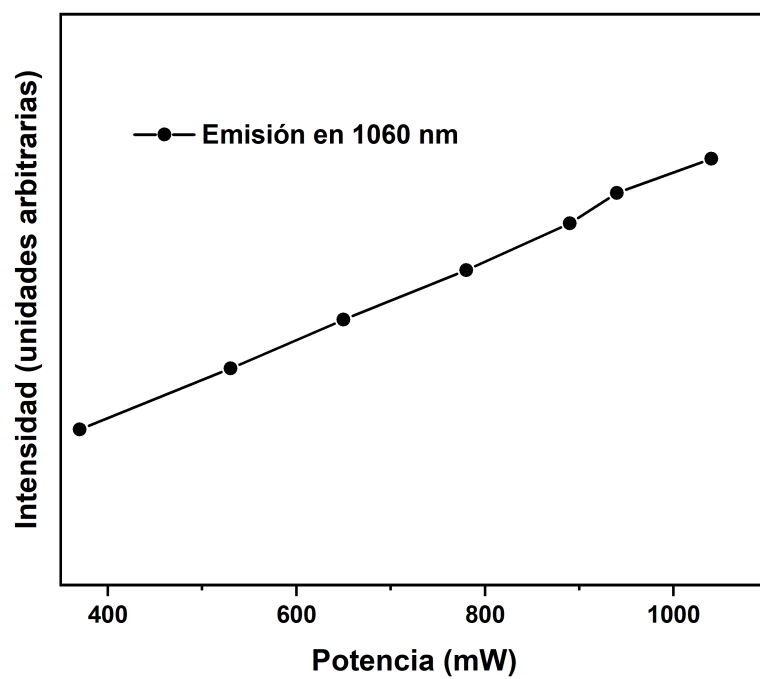


Figura 3.18: Intensidad en la emisión de 1060 nm en función de la potencia para la muestra de 1.4 % mol de Nd^{3+} .

La contribución multipolar originada en el proceso de relajación cruzada y el mecanismo que origina la transferencia de energía entre iones $Nd^{3+} - Nd^{3+}$, es analizada mediante el perfil de decaimiento de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (880 nm) (Figura 3.19). En los perfiles de decaimiento se observa una tendencia mono-exponencial, esta tendencia ha sido observada en sistemas vítreos $CdO - V_2O_5 - ZnO - B_2O_3$ activados con iones Nd^{3+} [104]. Se observa una disminución en el tiempo de vida media de 112.17 a 87.22 μs en función de la concentración, lo cual está relacionado al aumento en la eficiencia de transferencia de energía (1.28) de 0.03 a 0.25 (Figura 3.20). La Tabla 3.6 presenta los valores de $\langle \tau \rangle$ y η_{ET} para las muestras dopadas con Nd^{3+} .

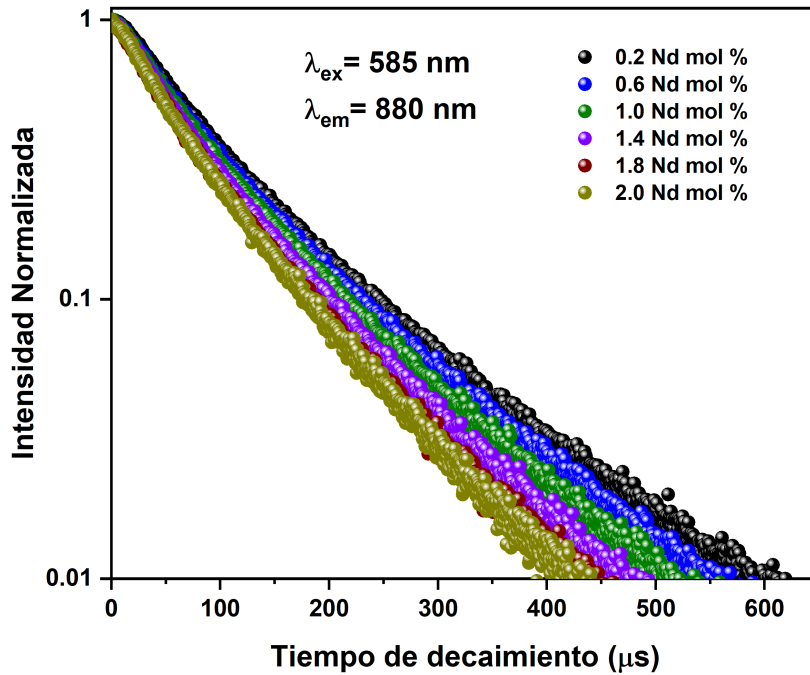


Figura 3.19: Perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Nd^{3+} monitoreando la emisión en 880 nm

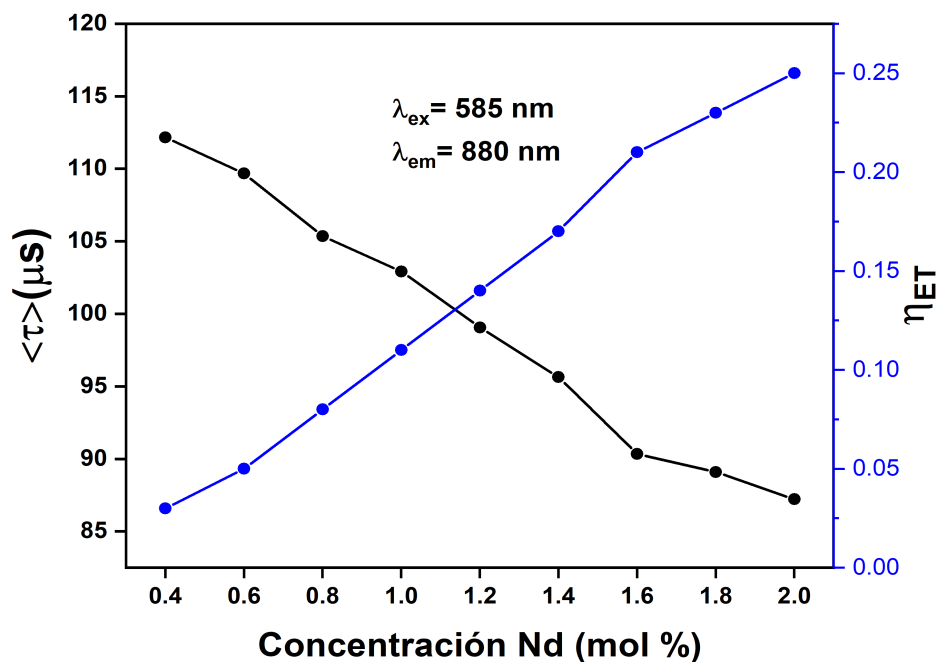


Figura 3.20: Tiempo de vida media y eficiencia de transferencia de energía para la emisión en 880 nm

Contenido de Nd^{3+} (% mol)	$\langle \tau \rangle$ (μs)	η_{ET}
0.4	112.17	0.03
0.6	109.67	0.05
0.8	105.35	0.08
1.0	102.92	0.11
1.2	99.06	0.14
1.4	95.64	0.17
1.6	90.35	0.21
1.8	89.09	0.23
2.0	87.22	0.25

Tabla 3.6: Valores de $\langle \tau \rangle$ y η_{ET} para las concentraciones de 0.4 a 2.0 % mol de Nd^{3+} .

La interacción multipolar que domina el proceso de relajación cruzada entre iones vecinos de Nd^{3+} es estimada mediante el ajuste del perfil de decaimiento normalizado, utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama (1.30), donde el tiempo de vida promedio intrínseco relacionado a la muestra con menor concentración (0.2 % *mol* de Nd^{3+}) está dado como $\tau_0 = 115.72 \mu s$. La Figura 3.21 muestra el ajuste realizado a la muestra de mayor intensidad (1.4 % *mol* de Nd^{3+}), se observa que el mejor ajuste está asociado a una interacción electrostática de tipo dipolo-dipolo ($R^2 = 0.992$), esta tendencia ocurre en todas las muestras dopadas con Nd^{3+} . La Tabla 3.7 muestra los valores del parámetro γ_6 que van de 14.9 a 42.4 $s^{-1/2}$, el cual corresponde a interacciones electrostáticas de dipolo-dipolo. A partir de la relación (1.31) se obtienen los valores de distancia de interacción crítica R_C , los cuales van de 7.40 a 4.92 Å. Estos valores son pequeños en comparación con los valores de distribución aleatoria (1.32), que van de 33.6 a 15.5 Å, lo cual sugiere que los procesos de relajación cruzada ocurren entre clústeres de pares $Nd^{3+} - Nd^{3+}$ en lugar de pares $Nd^{3+} - Nd^{3+}$ distribuidos aleatoriamente.

Contenido de Nd^{3+} (% <i>mol</i>)	γ_6 ($s^{1/2}$)	R_C (Å)	D_{ave} (Å)
0.4	17.6	8.19	34.50
0.6	22.2	7.77	30.30
0.8	24.0	7.26	27.60
1.0	27.0	7.02	25.66
1.2	27.3	6.64	24.18
1.4	34.7	6.84	22.98
1.6	37.4	6.71	21.99
1.8	41.9	6.71	21.16
2.0	42.4	6.50	20.43

Tabla 3.7: Comparación de los valores γ_6 ($s^{1/2}$), R_C (Å), D_{ave} (Å) para las concentraciones de 0.4 a 2.0 % *mol* de Nd^{3+} .

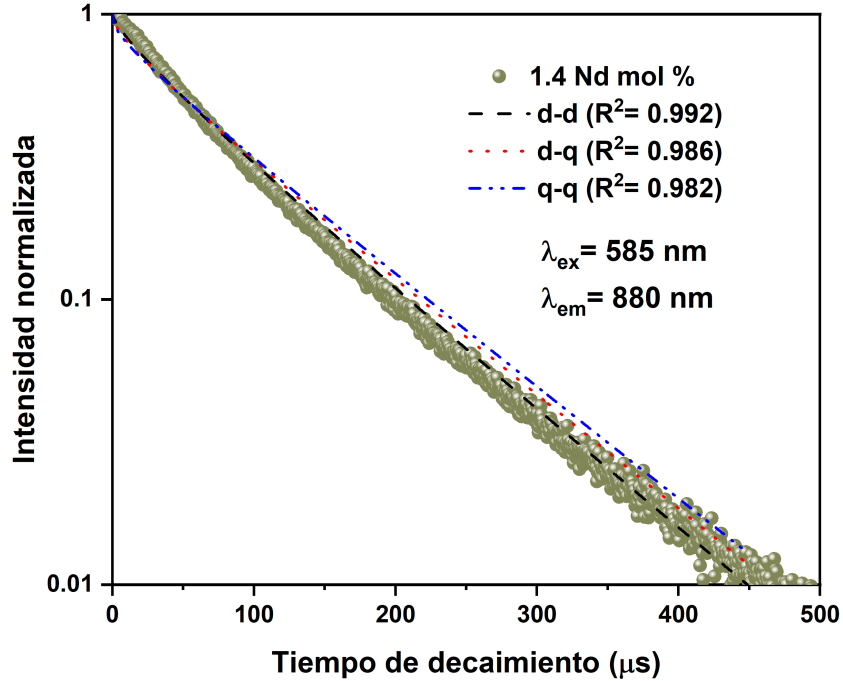


Figura 3.21: Ajuste del perfil de decaimiento normalizado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para la muestra con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} .

3.2.6. Propiedades radiativas y parámetros láser

A partir de los valores de $\Omega_{2,4,6}$, se realiza el cálculo de las propiedades radiativas para las transiciones que parten del nivel ${}^4F_{3/2}$ del ion Nd^{3+} . A partir de la expresión (1.48), se calcula la probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$). La contribución correspondiente al dipolo magnético para las bandas espectrales del Nd^{3+} posee una intensidad espectral baja, por lo que esta puede ser ignorada [105]. De la expresión (1.48) se derivan el branching ratio (1.46), el tiempo de vida radiativo (1.45) y la probabilidad de transición radiativa total (1.47). La Tabla 3.8 despliega los valores de la probabilidad de transición radiativa correspondiente a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ para el sistema vítreo $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6, 1.4, 2.0 % *mol* de Nd^{3+} . Se observa que la emisión en 1060

nm correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (9407.34 cm^{-1}) es más dominante. A partir del valor $A_T(J \rightarrow J')=2809.75 \text{ s}^{-1}$ correspondiente a la muestra con 1.4 % mol de Nd^{3+} , se obtiene el valor de $\tau_r(J') = 355.90 \mu s$. El valor del branching ratio experimental (β_{exp}) se calcula a partir del área relativa de las bandas de emisión [106], el cual presenta los valores 0.32, 0.53, 0.12 para las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente; estos valores coinciden con los descritos en la Tabla 3.8 para los valores de $\beta_r(J \rightarrow J')$. En particular, para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, valores de $\beta_r(J \rightarrow J') \geq 0.50$ sugieren el uso del sistema $CdO - B_2O_3$ adecuado para aplicaciones láser [95, 98, 100].

Muestra 0.6 % mol de Nd^{3+}			
Transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
${}^4I_{9/2}$	11350.74	702.79	0.34
${}^4I_{11/2}$	9407.34	1110.33	0.54
${}^4I_{13/2}$	7490.64	248.10	0.12
$A_T(J \rightarrow J')$			2061.22
$\tau_r(J')$			485.15
Muestra 1.4 % mol de Nd^{3+}			
Transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
${}^4I_{9/2}$	11350.74	1057.27	0.38
${}^4I_{11/2}$	9407.34	1444.23	0.51
${}^4I_{13/2}$	7490.64	308.25	0.11
$A_T(J \rightarrow J')$			2809.75
$\tau_r(J')$			355.90
Muestra 2.0 % mol de Nd^{3+}			
Transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
${}^4I_{9/2}$	11350.74	820.96	0.34
${}^4I_{11/2}$	9407.34	1280.65	0.54
${}^4I_{13/2}$	7490.64	285.11	0.12
$A_T(J \rightarrow J')$			2386.72
$\tau_r(J')$			418.98

Tabla 3.8: Energía (cm^{-1}), probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$, s^{-1}), probabilidad de transición radiativa total ($A_T(J \rightarrow J')$, s^{-1}), branching ratio ($\beta_r(J \rightarrow J')$) y tiempo de vida radiativo ($\tau_r(J')$, μs) para las muestras con 0.6, 1.4, 2.0 % mol de Nd^{3+} .

Los valores de $\chi = 0.67$ y $\beta_r(J \rightarrow J') = 0.51$ correspondientes a la muestra con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} , sugieren que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ es adecuada para aplicaciones láser en el rango infrarrojo; por lo tanto, debido a la asimetría de la banda relacionada a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, en la Tabla 3.9 se presenta el cálculo del ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{eff} = 37.33 \text{ nm}$), donde se observa un valor menor que el vidrio de borato de aluminio-litio-plomo [97]; por otro lado, presenta valores similares a vidrios de borato de sodio-calcio [96], y mayor que vidrios de borato de zinc-aluminio-bario [98], borato de bismuto [99]. Adicionalmente la sección transversal de emisión estimulada que se obtiene de la ecuación (1.52), presenta un valor de $\sigma_p(\lambda_p)(J \rightarrow J') = 2.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, el comportamiento del parámetro $\sigma_p(\lambda_p)(J \rightarrow J')$ depende de los valores de Ω_4 y Ω_6 debido a que estos valores se ven afectados por la composición vítrea [107]. Se calcula el ancho de banda de ganancia óptica ($\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}$), el cual es un factor que mide la amplificación óptica del medio en que el ion Nd^{3+} se alberga. Se observa para el sistema $CdO - B_2O_3$ un valor de $\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff} = 798.7 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$, el cual es mayor al valor obtenido en vidrios de borato de sodio-calcio [96]; por el contrario, menor a vidrios de borato de aluminio-litio-plomo [97], borato de zinc-aluminio-bario [98], borato de bismuto [99]. Debido a los valores de τ_r , el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} presenta valores de ganancia óptica de $\sigma_p \times \tau_r = 76.13 \times 10^{25} \text{ cm}^2\text{s}$, cuyo valor es mayor que los vidrios de borato de sodio-calcio [96], borato de aluminio-litio-plomo [97], borato de bismuto [99]; por el contrario, menor a vidrios de borato de zinc-aluminio-bario [98], borato de sodio-plomo-zinc [100], borato de potasio-plomo-zinc [100]. Distintos autores reportan que un valor de ganancia óptica alto representa un candidato adecuado para ser utilizado como medio láser [96, 108]. Utilizando la expresión (1.56) se calcula eficiencia cuántica cuyo valor proporciona la razón de luz emitida y absorbida, para este sistema se presenta una eficiencia cuántica del 27.0%. La diferencia entre los valores de τ_{exp} presentado en la Tabla 3.6 y τ_r presentados en la Tabla 3.8, se debe principalmente a los procesos de relajación no radiativa. Estos procesos son descritos considerando la tasa de transferencia de energía mediante procesos de recombinación no radiativos (W_{NR}) dados por la siguiente expresión [108]:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_r},$$

donde se observa que la muestra dopada con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} posee un valor de $W_{NR} = 7646 \text{ s}^{-1}$. La Tabla 3.10 presenta un comparativo con distintos sistema vítreos basados en boro, se observan valores mayores en sistemas vítreos de borato de sodio-calcio (10317 s^{-1}) [96], borato de zinc-aluminio (18789 s^{-1}) [98] y borato de bismuto (10297 s^{-1}) [99]; Por el contrario, se observan valores menores en el sistema vítreo de borato de aluminio-litio-plomo (2380 s^{-1}) [97]. Se calcula el parámetro de intensidad de saturación mediante la expresión [108]:

$$I_S = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_p \tau_{exp}},$$

este parámetro está asociado con la potencia requerida para alcanzar el umbral de un láser de onda continua [97, 108]. Para el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} , se observa un valor de 9.16 W/m^2 el cual es menor que sistemas vítreos de borato de sodio calcio (37.20 W/m^2) [96], borato de zinc-aluminio-bario (14.60 W/m^2) [98] y borato de bismuto (10.80 W/m^2) [99]; En contraste, es mayor a el sistema vítreo de borato de aluminio-litio-plomo (6.49 W/m^2) [97]. Valores bajos de I_S para el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} , son un indicativo de una baja potencia para alcanzar el umbral láser, correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, sugiriendo que el sistema es adecuado para aplicaciones láser de 1060 nm .

Sistema vítreo	W_{NR}	I_S	Referencia
Borato de cadmio invertido	7646	9.16	Este trabajo
Borato de sodio-calcio	10317	37.20	[96]
Borato de aluminio-litio-plomo	2380	6.49	[97]
Borato de zinc-aluminio-bario	18789	14.60	[98]
Borato de bismuto	10297	10.80	[99]

Tabla 3.10: Comparación de la tasa de transferencia de energía (W_{NR} , s^{-1}) e intensidad de saturación (I_S , $\times 10^8 \text{ W/m}^2$) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 1.4Nd^{3+}$.

Sistema vítreo	$\Delta\lambda_{eff}$	η_Q	σ_p	$\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}$	$\sigma_p \times \tau_r$	Referencia
Borato de cadmio invertido	37.33	27.0	2.13	798.7	76.13	Este trabajo
Borato de sodio-calcio	36.31	54.0	1.15	544.0	12.6	[96]
Borato de aluminio-litio-plomo	43.22	75.0	2.74	1183.6	38.4	[97]
borato de zinc-aluminio-bario	33.9	14.0	2.80	950.0	95.0	[98]
Borato de bismuto	31.0	32.0	2.97	921.0	54.0	[99]
Borato de sodio-plomo-zinc	-	-	19.24	-	548.3	[100]
Borato de potasio-plomo-zinc	-	-	20.19	-	581.4	[100]

Tabla 3.9: Comparación del ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), eficiencia cuántica (η_Q , %), sección transversal de emisión estimulada (σ_p , $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$), ancho de banda de ganancia óptica ($\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff}$, $\times 10^{-28} \text{ cm}^3$) y ganancia óptica ($\sigma_p \times \tau_r$, $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 1.4Nd^{3+}$.

3.3. Sistema $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$

3.3.1. Difracción de rayos X

La Figura 3.22 despliega los patrones de difracción para el sistema vítreo $CdO - B_2O_3$ dopado con las concentraciones de 0.6 y 2.0 % mol de Pr^{3+} . De manera análoga a las muestras dopadas con Nd^{3+} presentadas en la sección anterior, se observa una banda ancha centrada en $2\theta = 30^\circ$ correspondiente a una estructura amorfa. Indicando que la incorporación de Pr^{3+} no modifica la estructura del sistema.

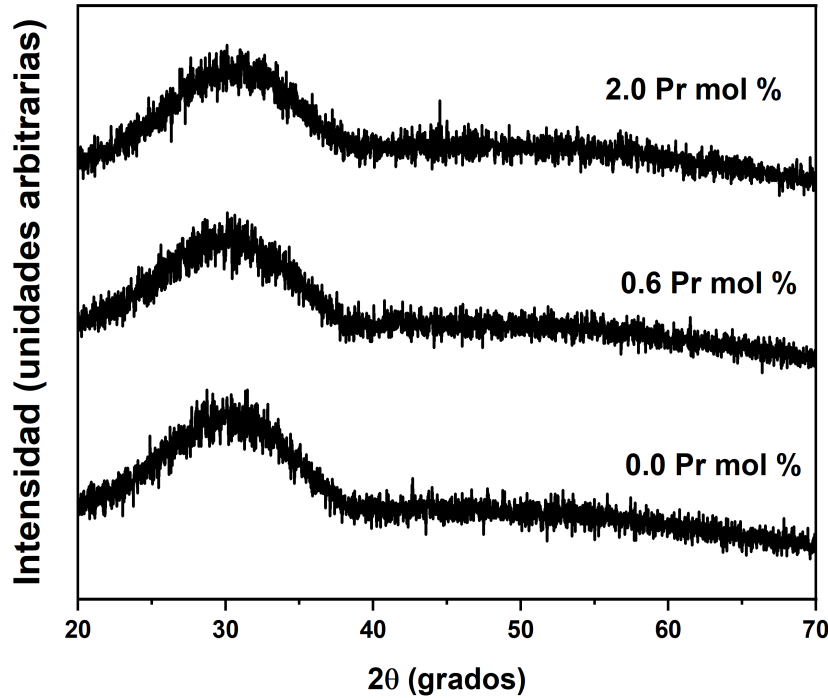


Figura 3.22: Difracción de rayos X del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones de 0.0, 0.6, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

3.3.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

La Figura 3.23 presenta el espectro de absorbancia en el rango de $600-4000\text{ cm}^{-1}$. Se observan bandas de absorbancia en $670, 900, 1060, 1250, 1390, 1690, 1950, 3620$ y 3720 cm^{-1} . La banda centrada en 670 cm^{-1} está asociada a vibraciones de flexión $\delta(B - O - B)$ en unidades $[BO_3]^{3-}$ [82-84]. Las bandas centradas en 900 y 1060 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas de unidades tetraédricas $[BO_4]^{1-}$ [85-87]. La región que comprende las bandas centradas en 1250 y 1390 cm^{-1} se asocia a vibraciones de estiramiento simétricas de unidades $[BO_3]^{3-}$ en grupos meta, piro y ortoborato [84-86]. Análogamente, la máxima energía de fonón proviene de unidades $[BO_3]^{3-}$ presentando intensidades menores que las bandas asocia-

das a unidades $[BO_4]^{1-}$. Las regiones de 1600-2000 y 3500-3720 cm^{-1} al igual que las muestras dopadas con Nd^{3+} , están asociadas a vibraciones de enlaces $O - H$ [85, 86].

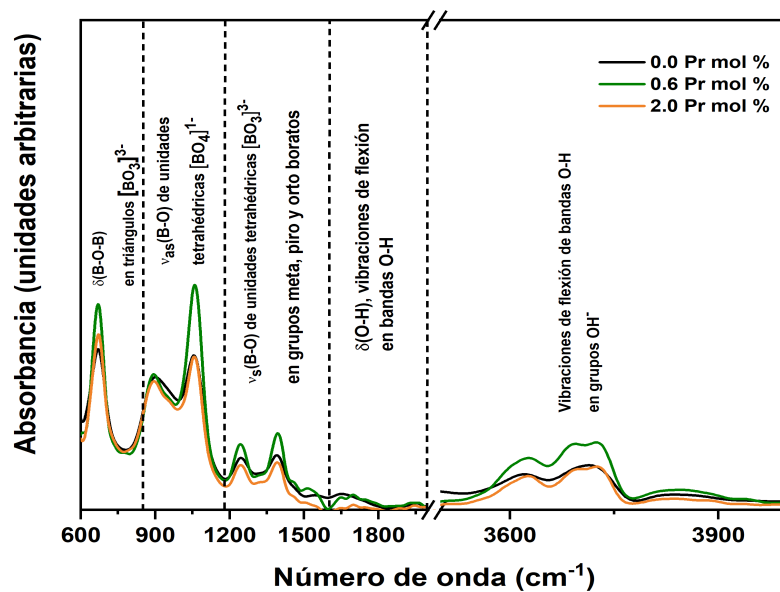


Figura 3.23: Espectros de absorción del sistema $CdO - B_2O_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

3.3.3. Espectroscopia UV-Vis-NIR

En la Figura 3.24 se despliegan los espectros de absorción correspondientes a las muestras con 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Pr^{3+} . Se observa que el borde de absorción se localiza alrededor de 450 *nm*. Con la incorporación de Pr^{3+} , se observan bandas de absorción centradas en 442, 470, 483, 590, 991, 1511, 1915 *nm* correspondientes a las transiciones del ion Pr^{3+} : $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1+^3I_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4+^3F_3$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$, respectivamente [109]. La Figura 3.25 (a) presenta el ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y la Figura 3.25 (b) las energías de band gap para la transición directa permitida ($n = 2$), se observa una energía de band gap alrededor de 3.19 *eV*. Análogamente, en la Figura 3.26 (a) presenta el ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y la Figura 3.26 (b) presenta las energías de band gap para la transición indirecta permitida ($n = 1/2$), se observa una energía de band gap alrededor de 2.85 *eV*. Este comportamiento sugiere que la adición del ion Pr^{3+} induce la creación de oxígenos sin puentes [110, 111], comportamiento que ha sido reportado en las muestras dopadas con Nd^{3+} . Lo cual se confirma en el espectro de absorbancia de la Figura 3.22, debido a que el aumento en la concentración de Pr^{3+} no induce la formación de nuevas unidades BO_4 a partir de unidades BO_3 e inversamente la formación de unidades BO_3 a partir de unidades BO_4 [112, 113].

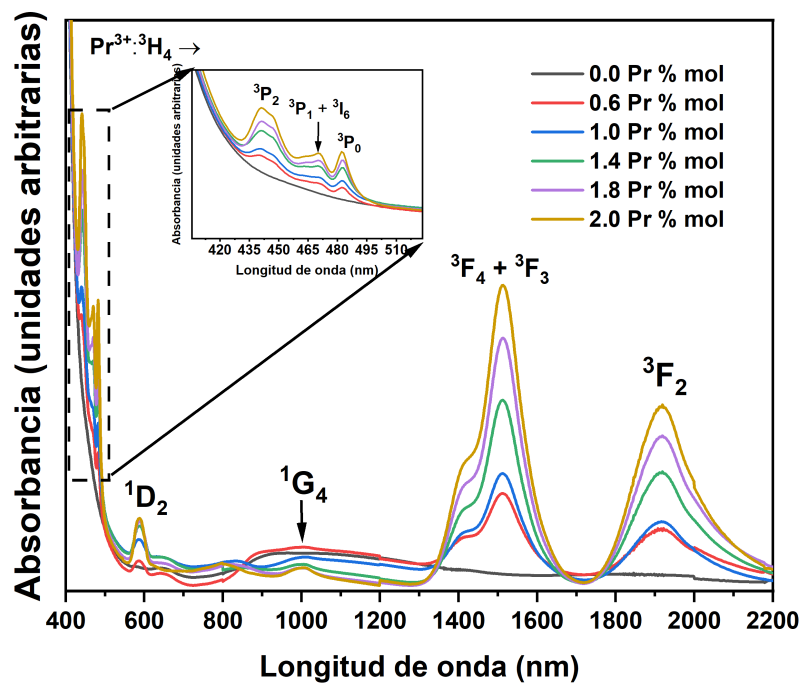
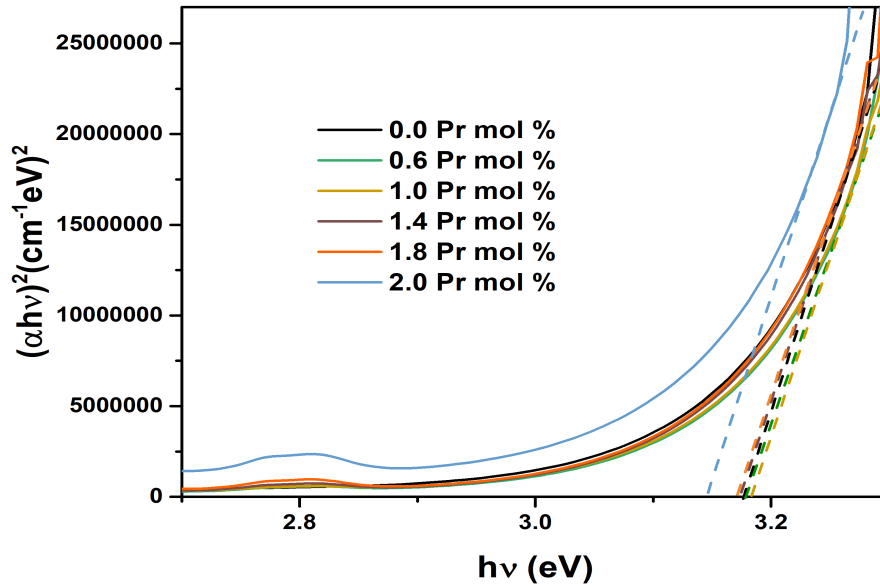
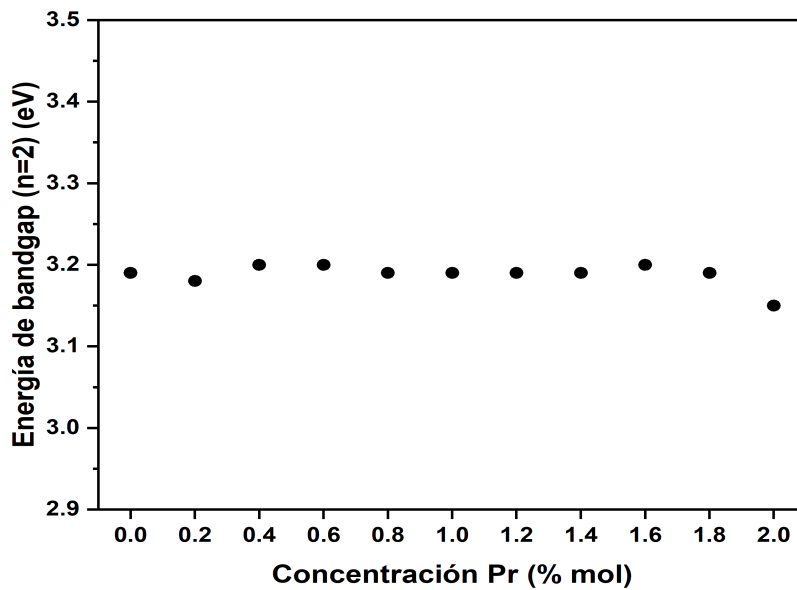


Figura 3.24: Espectros de absorción del sistema $\text{CdO} - \text{B}_2\text{O}_3$ para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

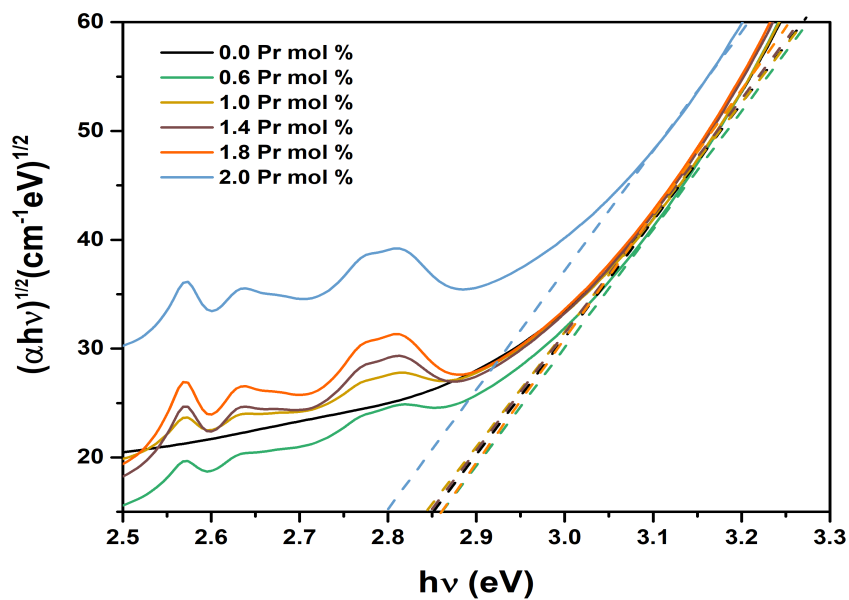


(a)

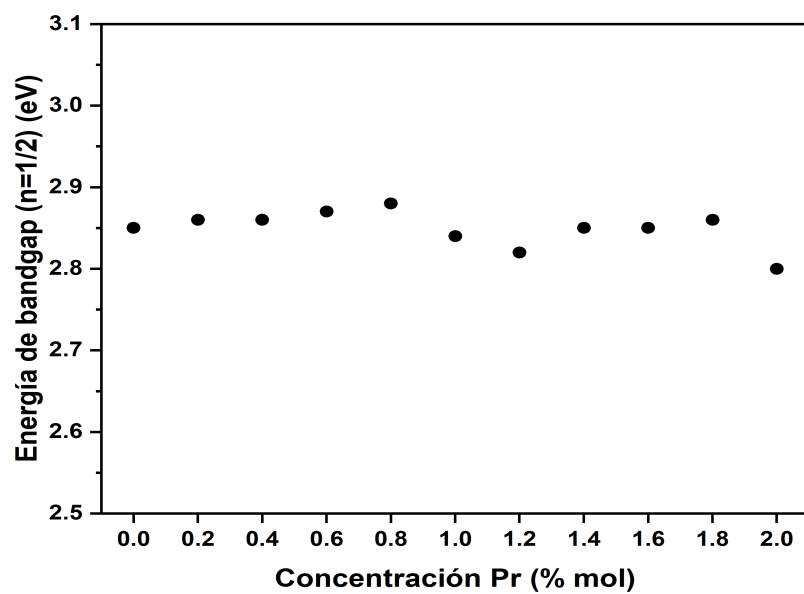


(b)

Figura 3.25: Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+} .



(a)



(b)

Figura 3.26: Ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y energía del band gap para las concentraciones 0.0, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

3.3.4. Análisis Judd-Ofelt

El análisis del espectro de absorción en la Figura 3.24, permite identificar los parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) a partir de un ajuste de mínimos cuadrados entre la fuerza de oscilador experimental (f_{exp}) y la fuerza de oscilador calculada (f_{cal}) [114], los cuales proporcionan información sobre las propiedades ópticas y estructurales del sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} . Se realizó el cálculo de los parámetros $f_{exp}, f_{cal}, \Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ y la raíz cuadrática media (RMS) para las transiciones ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2, {}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4, {}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4, {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0+{}^3P_2+{}^3P_1+{}^1I_6$. En particular, las transiciones ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0+{}^3P_2+{}^3P_1+{}^1I_6$ son conocidas como hipersensibles debido a que poseen altos valores de fuerzas de oscilador (f_{exp}, f_{cal}) y una fuerte influencia del entorno local que rodea al ión lantánido. Estas transiciones obedecen las reglas de selección ($|\Delta S| = 0, |\Delta L| \leq 2, |\Delta J| \leq 2$).

La Tabla 3.11 presenta los valores calculados para las concentraciones de 0.6, 1.4 y 2.0 % *mol* de Pr^{3+} . Los parámetros de Judd-Ofelt presentan la tendencia $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$, la cual no cambia en relación con el aumento en la concentración de Pr^{3+} , sugiriendo una baja tendencia a cambios estructurales de la matriz $CdO - B_2O_3$ en función del aumento en la concentración Pr^{3+} . En sistemas vítreos, el parámetro Ω_2 se relaciona con el entorno local del ion Pr^{3+} , sugiriendo enlaces tipo covalente de los iones Pr^{3+} con los ligandos de la matriz, presentando un mayor grado de asimetría para valores grandes de Ω_2 [115]. Por otro lado, los efectos de largo alcance en la matriz están descritos por los parámetros Ω_4 y Ω_6 , los cuales se relacionan con la viscosidad y rigidez, respectivamente [116].

En la Tabla 3.12 se presenta una comparación entre el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} con sistemas vítreos basados en boro dopados con Pr^{3+} . Se observa que el sistema $CdO - B_2O_3$ presenta mayor asimetría que vidrios de borato de zinc-sodio-bismuto ($\Omega_2 = 1.70 \times 10^{-20} cm^2$) [116], vidrios de tetraborato de litio ($\Omega_2 = 2.07 \times 10^{-20} cm^2$) [117], vidrios de borato de bismuto ($\Omega_2 = 2.26 \times 10^{-20} cm^2$) [118], vidrios de borotelurato de bismuto ($\Omega_2 = 2.86 \times 10^{-20} cm^2$) [118]. Por otro lado, presenta menor asimetría que vidrios de fluroborato de bario-litio-calcio-zinc ($\Omega_2 = 6.41 \times 10^{-20} cm^2$) [119], vidrios de borato de zinc-aluminio-bismuto ($\Omega_2 = 6.98 \times 10^{-20} cm^2$) [120] y vidrios de fluroborato de telurio-zinc ($\Omega_2 = 6.68 \times 10^{-20} cm^2$) [121]. La tendencia presentada en los valores de Ω_6 está acompañada de una disminución del parámetro Ω_2 , lo cual sugiere que el aumento en la concentración de Pr^{3+} está asociado al aumento en la rigidez del sistema $CdO - B_2O_3$ acompañado

de la formación de unidades BO_4 [122]. Este comportamiento sugiere que la reducción de asimetría alrededor del ion se debe a la reducción de enlaces $Pr - O$.

Muestra 0.6 % mol de Pr^{3+}			
Transición ${}^3H_4 \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
3F_2	5120.33	3.43	3.43
${}^3F_3+{}^3F_4$	6671.11	6.19	6.20
1G_4	-	-	-
1D_2	17006.80	1.20	0.67
${}^3P_0+{}^3P_2+{}^3P_1+{}^1I_6$	21786.49	4.64	4.64
<i>RMS</i>			0.53
Ω_2			4.98
Ω_4			1.21
Ω_6			3.24
Muestra 1.4 % mol de Pr^{3+}			
Transición ${}^3H_4 \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
3F_2	5149.33	3.80	3.80
${}^3F_3+{}^3F_4$	6671.11	7.72	7.73
1G_4	10034.12	0.18	0.25
1D_2	16978.22	1.55	0.84
${}^3P_0+{}^3P_2+{}^3P_1+{}^1I_6$	21929.82	6.70	6.70
<i>RMS</i>			0.50
Ω_2			4.85
Ω_4			2.04
Ω_6			3.96
Muestra 2.0 % mol de Pr^{3+}			
Transición ${}^3H_4 \rightarrow$	Energía de baricentro	f_{exp}	f_{cal}
3F_2	5167.96	4.0	4.0
${}^3F_3+{}^3F_4$	6671.11	8.73	8.74
1G_4	10000.0	0.27	0.28
1D_2	16963.53	1.73	0.96
${}^3P_0+{}^3P_2+{}^3P_1+{}^1I_6$	21968.37	8.02	8.02
<i>RMS</i>			0.39
Ω_2			4.67
Ω_4			2.57

Ω_6	4.44
------------	------

Tabla 3.11: Posición de la energía de baricentro (cm^{-1}), fuerza de oscilador experimental (f_{exp} , $\times 10^{-6}$), fuerza de oscilador calculada (f_{cal} , $\times 10^{-6}$), raíz cuadrática media (RMS , $\times 10^{-6}$) y parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$, $\times 10^{-20} cm^2$) para las concentraciones 0.6, 1.4, 2.0 Pr³⁺

Sistema vítreo	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Tendencia	Referencia
Borato de cadmio invertido	4.98	1.21	3.24	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	Este trabajo
Borato de zinc-sodio-bismuto	1.70	3.06	4.72	$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$	[116]
Tetraborato de litio	2.07	5.42	5.01	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	[117]
Borato bismuto	2.26	6.03	3.86	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	[118]
Borotelurato de bismuto	2.86	6.09	3.39	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	[118]
Fluoroborato de bario-litio-calcio-zinc	6.41	2.73	8.21	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	[119]
Borato de zinc-aluminio-bismuto	6.98	1.55	3.45	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	[120]
Fluoroborato de telurio-zinc	6.68	3.37	9.08	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	[121]

Tabla 3.12: Comparación de los parámetros $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{-20} cm^2$) para distintos sistemas vítreos con la muestra 80CdO – 20B₂O₃ : 0.6Pr³⁺ % mol.

3.3.5. Luminiscencia: región visible

La Figura 3.27 despliega los espectros de excitación para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr³⁺, monitoreando la emisión

en 603 nm. Se observan tres bandas de excitación centradas en 446, 470, 482 nm correspondientes a las transiciones del ion Pr^{3+} : ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ respectivamente [123]. Se observa mayor intensidad en la banda centrada en 446 nm, la cual es utilizada para monitorear el espectro de emisión del Pr^{3+} .

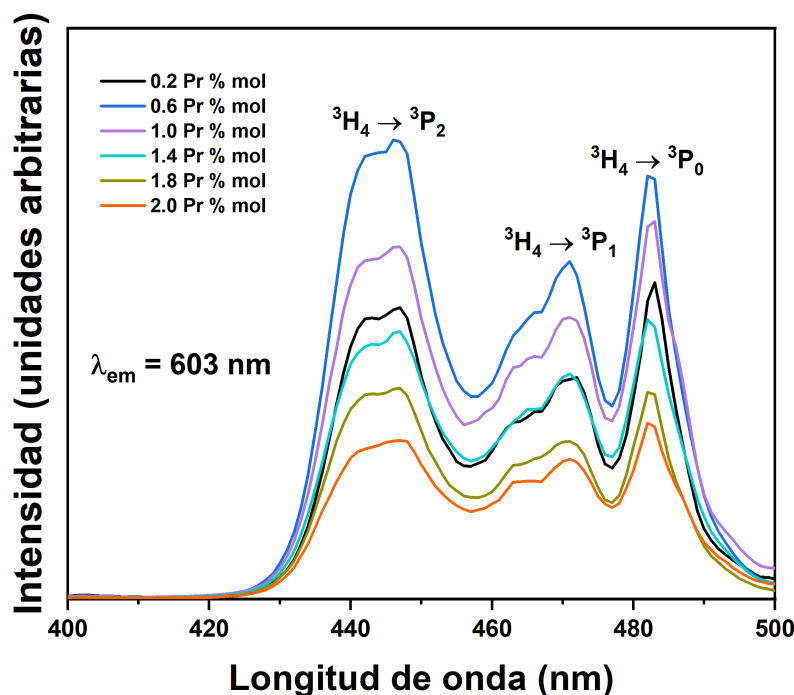


Figura 3.27: Espectros de excitación del sistema $CdO - B_2O_3$ monitoreando la emisión de 603 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

La Figura 3.28 despliega el espectro de emisión del sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} bajo una excitación de 446 nm. Se observa la presencia de seis bandas en 487, 527, 603, 645, 706, 729 nm correspondientes a las transiciones del ion Pr^{3+} : ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_1 + {}^1I_6 \rightarrow {}^3H_5$, ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$, ${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ respectivamente [124, 125]. La emisión correspondiente a la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ (603 nm) presenta mayor intensidad comparada con el resto de las bandas de emisión.

En la Figura 3.29 se observa el máximo en la emisión correspondiente a la muestra con 0.6 % mol de Pr^{3+} , presentando una disminución en función de la concentración, debido al aumento en los procesos de relajación cruzada o transferencia de energía entre iones Pr^{3+} .

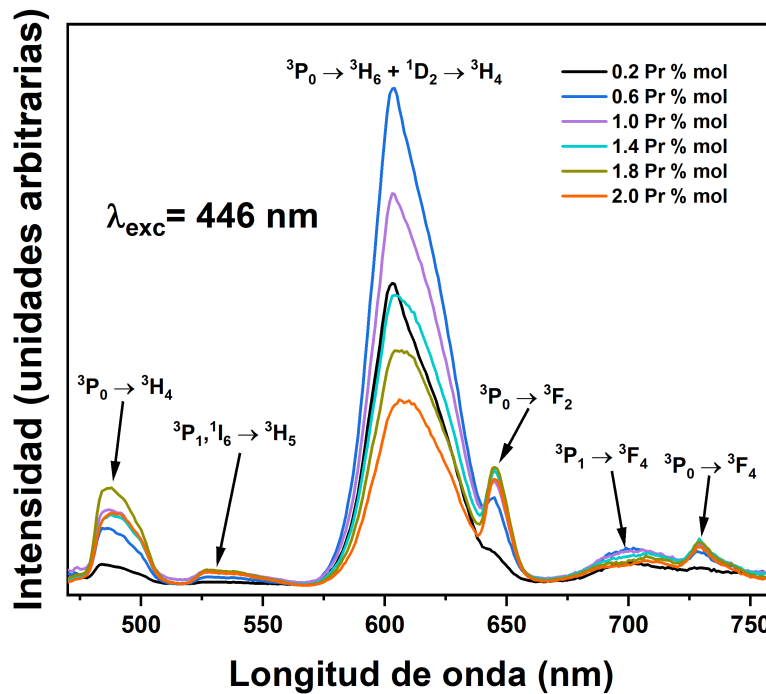


Figura 3.28: Espectros de emisión en el rango visible del sistema $CdO - B_2O_3Pr$ bajo una excitación de 446 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol de Pr^{3+} .

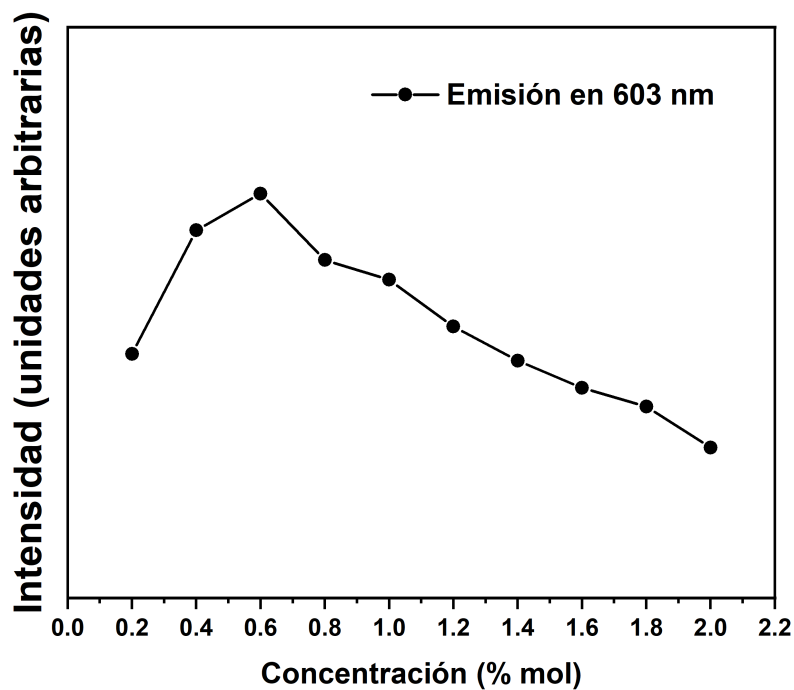


Figura 3.29: Intensidad en la emisión de 603 nm en función de la concentración de Pr^{3+} , bajo una excitación de 446 nm .

La Figura 3.30 presenta el diagrama de cromaticidad CIE1931 ilustrando la tonalidad de emisión para las distintas concentraciones de Pr^{3+} , se observa un corrimiento desde una tonalidad naranja rojizo a una tonalidad naranja rosada en función de la concentración de Pr^{3+} . En la Tabla 3.13 se presentan los valores de la pureza de color (CP) (1.39) y la temperatura de color correlacionada (CCT) (1.40). Se observa un aumento en la pureza de color de 73.10 hasta 89.68 %; por otra parte, la temperatura de color correlacionada presenta un rango de temperaturas cálidas ($< 4000K$) de 1831.83 a 1622.60 K . Estas características en la coloración indican potenciales aplicaciones como componente rojo en la fabricación de dispositivos para iluminación tipo LED [122, 123].

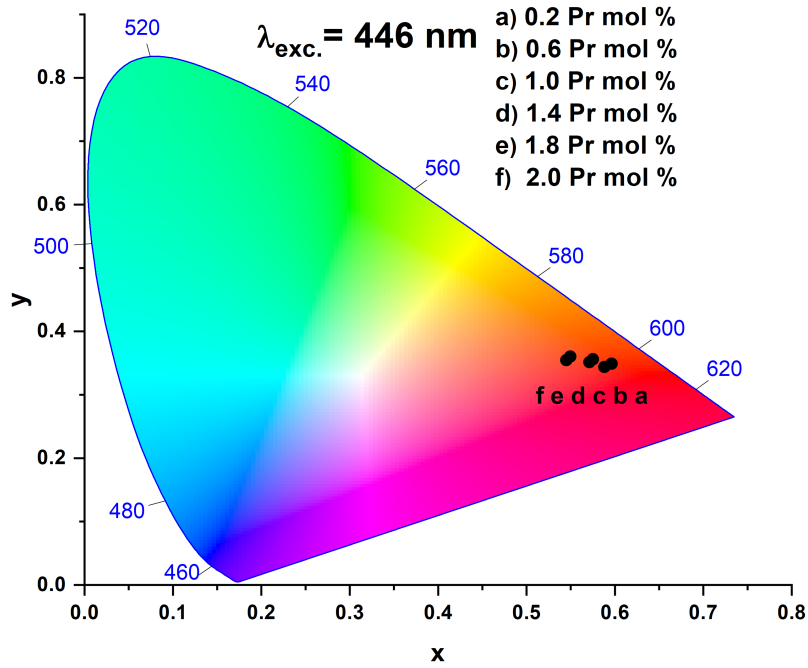


Figura 3.30: Diagrama de cromaticidad CIE1931 de las muestras $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$ bajo una excitación 446 nm .

Concentración Pr^{3+} (% mol)	CIE1931	λ_d	λ_d	CP	CCT
0.2	(0.588, 0.343)	(0.644, 0.355)	609	83.01	1807.5
0.4	(0.606, 0.352)	(0.640, 0.359)	605	89.68	1831.8
0.6	(0.596, 0.349)	(0.644, 0.355)	606	85.59	1805.5
0.8	(0.593, 0.353)	(0.640, 0.359)	604	85.08	1748.7
1.0	(0.571, 0.351)	(0.635, 0.363)	604	80.01	1665.0
1.2	(0.569, 0.350)	(0.640, 0.359)	604	78.66	1667.6
1.4	(0.575, 0.356)	(0.635, 0.363)	603	81.40	1655.6
1.6	(0.566, 0.358)	(0.631, 0.368)	602	79.91	1631.6
1.8	(0.544, 0.354)	(0.631, 0.368)	602	73.10	1621.2
2.0	(0.549, 0.360)	(0.622, 0.377)	599	76.50	1622.6

Tabla 3.13: Coordenadas CIE1931 (x_s, y_s), coordenadas de la longitud de onda dominante ($\lambda_d, (x_d, y_d)$), longitud de onda dominante (λ_d, nm), pureza de color ($CP, \%$), temperatura de color correlacionada (CCT, K) para las muestras $CdO - B_2O_3 : xPr^{3+}$.

Las características presentadas en la Tabla 3.13 sugieren que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} es adecuado para el estudio de aplicaciones en el crecimiento de plantas mediante el uso de dispositivos de iluminación roja [126, 127], debido a la acción fotosintética de las plantas procedente de la presencia de pigmentaciones de clorofila tipo a . Este tipo de pigmentación posee bandas de absorción en la región de $450 - 700 nm$ [128]. La Figura 3.31 presenta el traslape entre el espectro de emisión de la muestra dopada con $0.6 \% mol$ de Pr^{3+} y el espectro de absorción de la clorofila a , la cual fue extraída de la planta *Petroselinum crispum*. En particular, la banda de absorción centrada en $615 nm$ es resonante con la banda de emisión correspondiente a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. El traslape presentado entre ambos espectros sugiere que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} posee potenciales aplicaciones para horticultura.

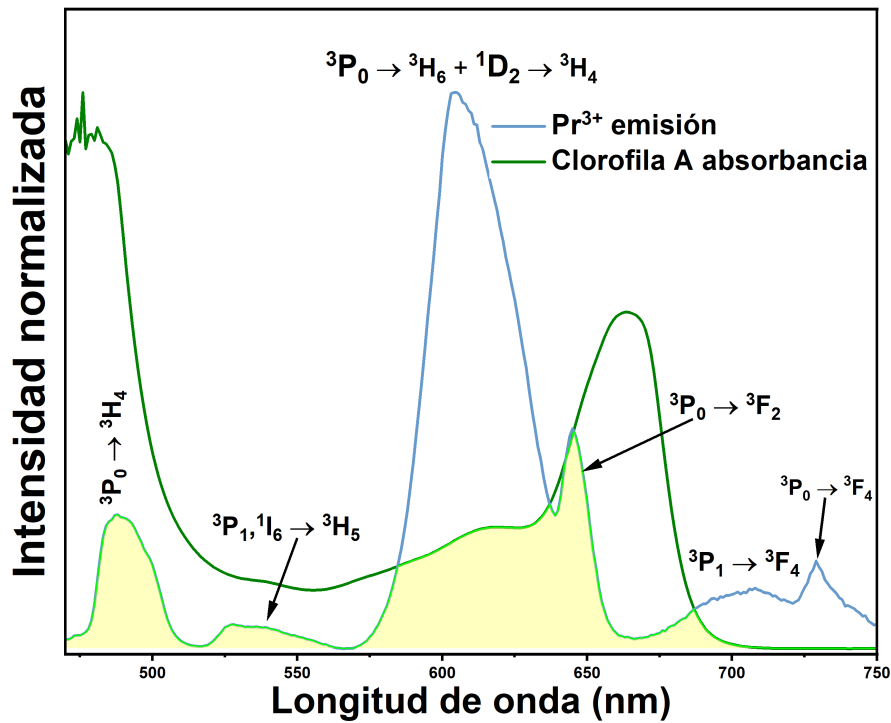


Figura 3.31: Traslape entre los espectros de emisión del Pr^{3+} y absorción de la clorofila tipo a .

Se presentan los perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con Pr^{3+} monitoreando la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ (603 nm) bajo una excitación de 446 nm . Como se muestra en la Figura 3.32, los perfiles de decaimiento no presentan tendencia exponencial y se acortan en función del incremento en la concentración de Pr^{3+} , este comportamiento es asociado a que los procesos de transferencia de energía entre iones vecinos de Pr^{3+} van incrementando en función de la concentración [124]. En la Tabla 3.14 se observa una disminución en el tiempo de vida media (1.29) de 40.63 a $12.79 \mu s$, tales valores están relacionados a un aumento en la eficiencia de transferencia de energía (1.28), cuyos valores van de 0.19 a 0.74 (Figura 3.33).

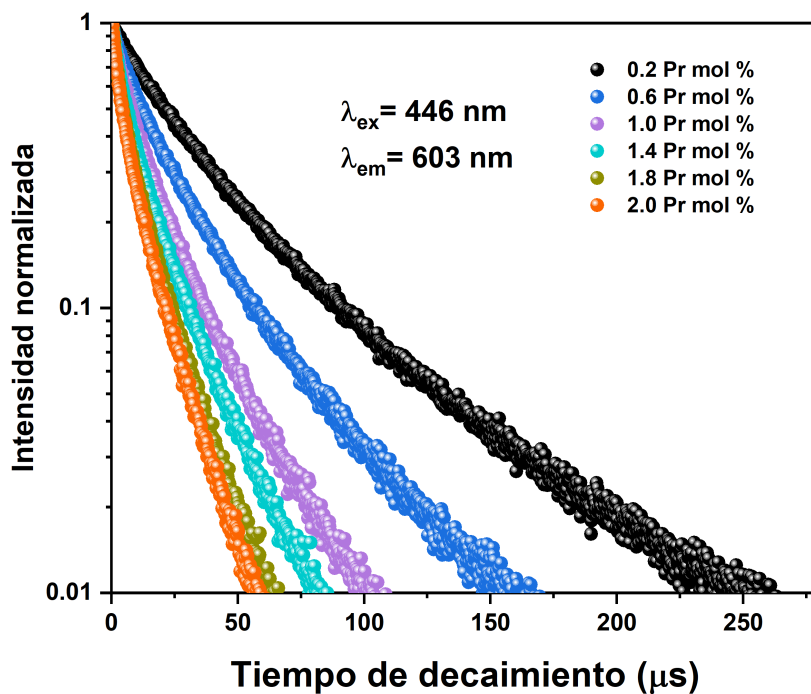


Figura 3.32: Perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % *mol* de Pr^{3+} monitoreando la emisión en 603 *nm*

Contenido de Pr^{3+} (% <i>mol</i>)	$\langle \tau \rangle$ (μs)	η_{ET}
0.4	40.63	0.19
0.6	34.28	0.32
0.8	26.83	0.47
1.0	22.61	0.55
1.2	21.04	0.58
1.4	18.41	0.63
1.6	16.29	0.67
1.8	14.26	0.71
2.0	12.79	0.74

Tabla 3.14: Valores de $\langle \tau \rangle$ y η_{ET} para las concentraciones de 0.2 a 2.0 % *mol* de Pr^{3+} .

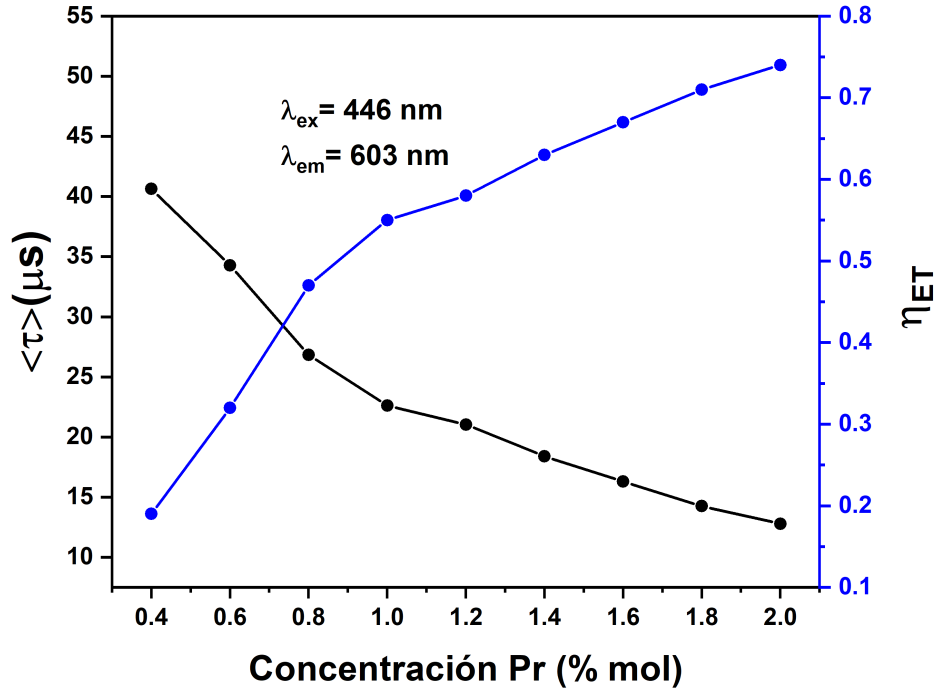


Figura 3.33: Comparación entre el tiempo de vida media y la eficiencia de transferencia de energía para la emisión en $603 nm$

El mecanismo multipolar involucrado en los procesos de relajación cruzada es determinado realizando un ajuste de los perfiles de decaimiento mediante el modelo de Inokuti-Hirayama (1.30), donde el tiempo de vida intrínseco relacionado a la muestra con menor concentración de Pr^{3+} ($0.2 \% mol$) es $\tau_0 = 50.63 \mu s$. Se realizaron los ajustes de los perfiles de decaimiento para las muestras dopadas con Pr^{3+} donde todas presentaron el mejor ajuste para $s = 6$. La Figura 3.34 presenta el ajuste del perfil de decaimiento correspondiente a la muestra con $0.6 \% mol$ de Pr^{3+} , se observa que el mejor ajuste corresponde a $s = 6$, sugiriendo que los mecanismos de relajación cruzada están dominados por interacciones electrostáticas del tipo dipolo-dipolo ($R^2 = 0.994$), esta tendencia ocurre para todas las muestras dopadas con Pr^{3+} . Los valores de γ_6 se presentan en la Tabla 3.15, los cuales van de 10.3 a $35.4 s^{-1/2}$, tales parámetros están asociados a interacciones del tipo

dipolo-dipolo. Adicionalmente, a partir de la relación (1.31) se calcula la distancia de interacción crítica (R_C), cuyos valores van de 10.91 a 9.74 Å; por otro lado, los valores de distribución aleatoria (1.32) van de 29.3 a 17.3 Å, esta tendencia sugiere que los procesos de relajación cruzada ocurren entre clústeres de pares $Pr^{3+} - Pr^{3+}$ en lugar de pares $Pr^{3+} - Pr^{3+}$ distribuidos aleatoriamente.

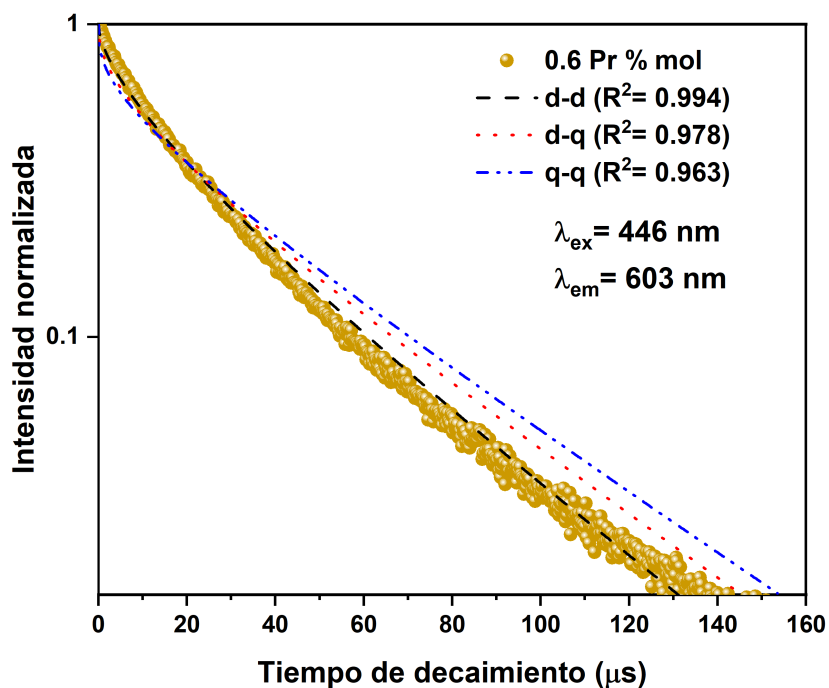


Figura 3.34: Ajuste del perfil de decaimiento normalizado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para la muestra con 0.6 % mol de Pr^{3+} .

Contenido de Pr^{3+} (% mol)	γ_6	R_C	D_{ave}
0.4	10.3	10.91	29.3
0.6	14.1	10.50	25.4
0.8	21.4	10.95	23.0
1.0	24.6	10.51	21.1
1.2	25.0	10.07	20.1
1.4	26.8	9.74	19.0
1.6	29.6	9.73	18.4
1.8	33.0	9.74	17.7
2.0	35.4	9.74	17.3

Tabla 3.15: Comparación de los valores γ_6 ($s^{1/2}$), R_C (Å), D_{ave} (Å) para las concentraciones de 0.2 a 2.0 % mol de Pr^{3+} .

3.3.6. Propiedades radiativas

Con el objetivo de conocer las propiedades radiativas del sistema $CdO - B_2O_3 - xPr$, a partir del cálculo de los parámetros $\Omega_{2,4,6}$ y utilizando la expresión (1.48), se calcula la probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$) desde los niveles Pr^{3+} : 3P_2 , $^3P_1 + ^1I_6$, 3P_0 , 1D_2 y 1G_4 . De la expresión (1.48) se derivan el branching ratio (1.46), el tiempo de vida radiativo (1.45) y la probabilidad de transición radiativa total (1.47). En la Tabla 3.16 se presentan los valores para el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % mol de Pr^{3+} . Para la transición que parte del nivel 1D_2 se observa un valor de $A_T(J \rightarrow J') = 3401.66 s^{-1}$, del cual se deriva el valor de $\tau_r(J') = 293.97 \mu s$; un branching ratio $\beta_r(J \rightarrow J') = 0.20, 0.23$ y 0.25 para las muestras dopadas con 0.6, 1.4 y 2.0 % mol de Pr^{3+} respectivamente. Con el objetivo de visualizar la contribución de cada transición en la emisión centrada en 603 nm se realizó la deconvolución de dicha banda de emisión para las muestras de 0.6, 1.4 y 2.0 % mol de Pr^{3+} . La Figura 3.35 presenta la deconvolución de la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % mol de Pr^{3+} , donde se observan las contribuciones individuales de las transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ y $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. Se calculó el branching ratio experimental (β_{exp}) a partir de las áreas relativas de las bandas correspondientes al espectro de emisión [106], considerando la contribución de la transición 1D_2

$\rightarrow {}^3H_4$ se presentan los valores de $\beta_{exp} = 0.37, 0.34$ y 0.31 , correspondientes a las muestras con $0.6, 1.4$ y 2.0 %mol de Pr^{3+} respectivamente. Estos valores coinciden con los valores presentados en la Tabla 3.16 sugiriendo que la emisión centrada en 603 nm se constituye de la contribución de dos transiciones, siendo la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ la contribución principal de la banda de emisión. La diferencia entre los valores de τ_{exp} presentado en la Tabla 3.14 y τ_r presentados en la Tabla 3.16, es debido principalmente a los procesos no radiativos de relajación cruzada. La descripción de estos procesos se lleva a cabo considerando la tasa de transferencia de energía mediante procesos de relajación cruzada (W_{NR}) definido por la siguiente expresión [108]:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_r}.$$

La Tabla 3.17 despliega un comparativo de los valores de W_{ET} y η_Q donde se observa que la muestra con 0.6 % mol de Pr^{3+} presenta un valor de $W_{ET} = 34.94 \times 10^3$ s⁻¹, el cual es menor que el presentado en los sistemas de borato de zinc-sodio-bismuto [116], tetraborato de litio [117], fluroborato de bario-litio-calcio-zinc [119] y fluroborato de telurio-zinc [121]. Valores bajos de W_{NR} sugieren que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % mol de Pr^{3+} resulta adecuado para su aplicación en dispositivos de iluminación con luz roja. El sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % mol de Pr^{3+} presenta una eficiencia cuántica de $\eta_Q = 8.87$ %, la cual es mayor que los sistemas vítreos de borato de zinc-sodio-bismuto ($\eta_Q = 1.69$ %) [116] y fluroborato de telurio-zinc ($\eta_Q = 6.55$ %) [121]; por otro lado, menor que los sistemas vítreos de tetraborato de litio ($\eta_Q = 10.90$ %) [117] y fluroborato de bario-litio-zinc ($\eta_Q = 31.37$ %) [119].

Muestra 0.6 % mol de Pr^{3+}			
Transición ${}^3P_2 \rightarrow$	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
3H_4	22573.36	4051.26	0.14
3H_5	20226.73	3901.69	0.13
3H_6	18468.49	3548.83	0.12
3F_2	17392.02	1984.81	0.07
3F_3	16037.42	4933.12	0.16
3F_4	15430.51	7337.0	0.25
1G_4	12573.36	4168.22	0.14

¹ D ₂	5537.79	11.29	0.00
³ P ₀	1912.21	4.84	0.00
³ P ₁ + ¹ I ₆	1251.40	3.66	0.00
$A_T(J \rightarrow J')$			29944.72
$\tau_r(J')$			33.39
Transición ³ P ₁ + ¹ I ₆ →	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
³ H ₄	21321.96	2428.01	0.08
³ H ₅	18975.83	5206.92	0.17
³ H ₆	17217.09	2472.59	0.08
³ F ₂	16140.61	6764.06	0.22
³ F ₃	14786.01	11971.50	0.40
³ F ₄	14179.10	1180.03	0.04
¹ G ₄	11321.96	127.49	0.00
¹ D ₂	4286.19	35.28	0.00
³ P ₀	660.80	0.00	0.00
$A_T(J \rightarrow J')$			30185.88
$\tau_r(J')$			33.13
Transición ³ P ₀ →	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
³ H ₄	20678.25	6597.35	0.21
³ H ₅	18975.33	0.00	0.00
³ H ₆	16556.29	3843.28	0.12
³ F ₂	15499.58	19666.55	0.62
³ F ₃	14120.86	0.00	0.00
³ F ₄	13550.66	1314.66	0.04
¹ G ₄	10372.15	206.57	0.01
¹ D ₂	3683.00	12.01	0.00
$A_T(J \rightarrow J')$			31640.42
$\tau_r(J')$			31.61
Transición ¹ D ₂ →	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
³ H ₄	16995.24	670.39	0.20
³ H ₅	14513.78	7.20	0.00
³ H ₆	11816.57	115.61	0.03
³ F ₂	11415.52	175.44	0.05
³ F ₃	10437.86	139.09	0.04
³ F ₄	9867.65	1806.93	0.53

1G_4	6689.15	487.00	0.14
$A_T(J \rightarrow J')$			3401.66
$\tau_r(J')$			293.97
Transición $^1G_4 \rightarrow$	Energía	$A(J \rightarrow J')$	$\beta_r(J \rightarrow J')$
3H_4	10306.09	60.25	0.12
3H_5	7959.38	266.86	0.51
3H_6	6201.14	171.25	0.33
3F_2	5127.42	1.49	0.00
3F_3	3748.71	3.44	0.01
3F_4	3178.50	16.70	0.03
$A_T(J \rightarrow J')$			520.00
$\tau_r(J')$			1923.11

Tabla 3.16: Energía (cm^{-1}), probabilidad de transición radiativa ($A(J \rightarrow J')$, s^{-1}), probabilidad de transición radiativa total ($A_T(J \rightarrow J')$, s^{-1}), branching ratio ($\beta_r(J \rightarrow J')$) y tiempo de vida radiativo ($\tau_r(J')$, μs) para la muestra con 0.6 %mol de Pr^{3+} .

Sistema vítreo	τ_{exp}	τ_r	W_{NR}	η_Q	Referencia
Borato de cadmio invertido	26.08	293.97	34.94	8.87	Este trabajo
Borato de zinc-sodio-bismuto	6.74	397.00	145.84	1.69	[116]
Tetraborato de litio	22.0	202.0	40.50	10.90	[117]
Fluoroborato de bario-litio-calcio-zinc	1.0	51.0	42.89	31.37	[119]
Fluoroborato de telurio-zinc	12.0	183.0	77.86	6.55	[121]

Tabla 3.17: Comparación de los parámetros τ_{exp} (μs), τ_r (μs), W_{NR} ($\times 10^3 s^{-1}$) y η_Q (%) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 0.6Pr^{3+}$.

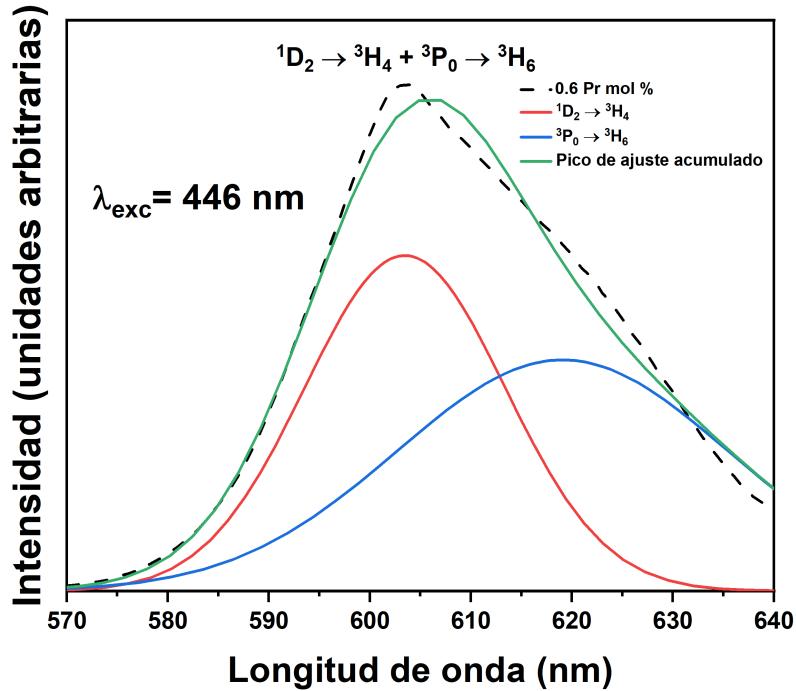


Figura 3.35: Deconvolución de la emisión centrada en 603 nm para la muestra de 0.6 \% mol de Pr^{3+} .

3.3.7. Luminiscencia: región infrarroja

La Figura 3.36 presenta el espectro de emisión en el rango infrarrojo bajo una excitación 446 nm , se observan tres bandas de emisión centradas en 876 , 1044 y 1479 nm , correspondientes a las transiciones del Pr^{3+} : $^1D_2 \rightarrow ^3H_6 + ^3F_2$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ y $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ respectivamente [124, 129]. Particularmente, las bandas en 876 y 1044 nm se localizan en la zona de respuesta espectral del Si para el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas ($c-Si$) [129]; por otra parte, la emisión centrada en 1483 nm es menos intensa y ancha, extendiéndose en el rango de $1300 - 1650 \text{ nm}$ interesante para aplicaciones en amplificadores ópticos y telecomunicaciones [121, 125]. La Figura 3.37 presenta la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ (1044 nm) en función de la concentración de Pr^{3+} , donde se observa una disminución en la intensidad de emisión a partir de 0.6 \% mol de

Pr^{3+} , este comportamiento es análogo al observado en el espectro de emisión en la región visible.

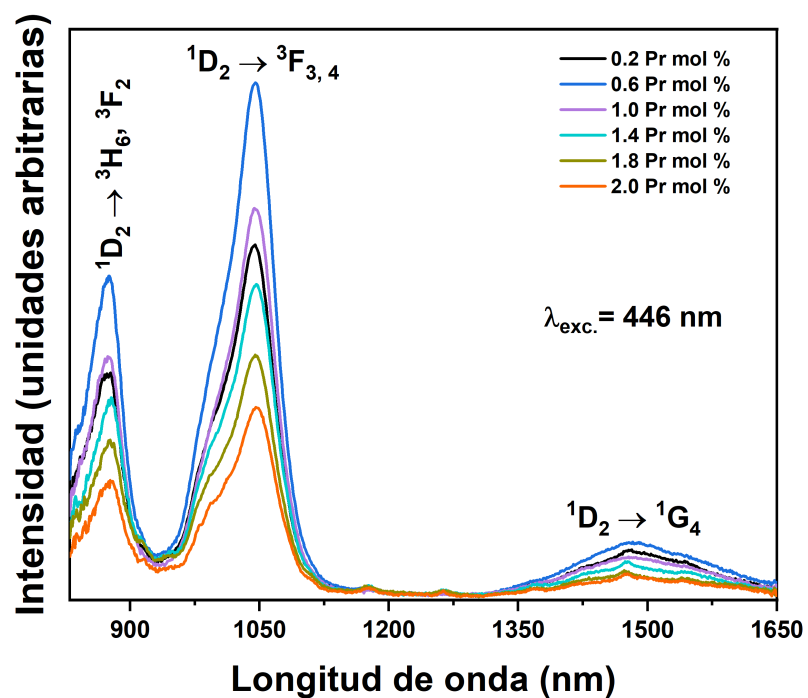


Figura 3.36: Espectros de emisión en el rango infrarrojo del sistema $CdO - B_2O_3 - xPr$ bajo una excitación de 446 nm para las concentraciones 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0 % mol.

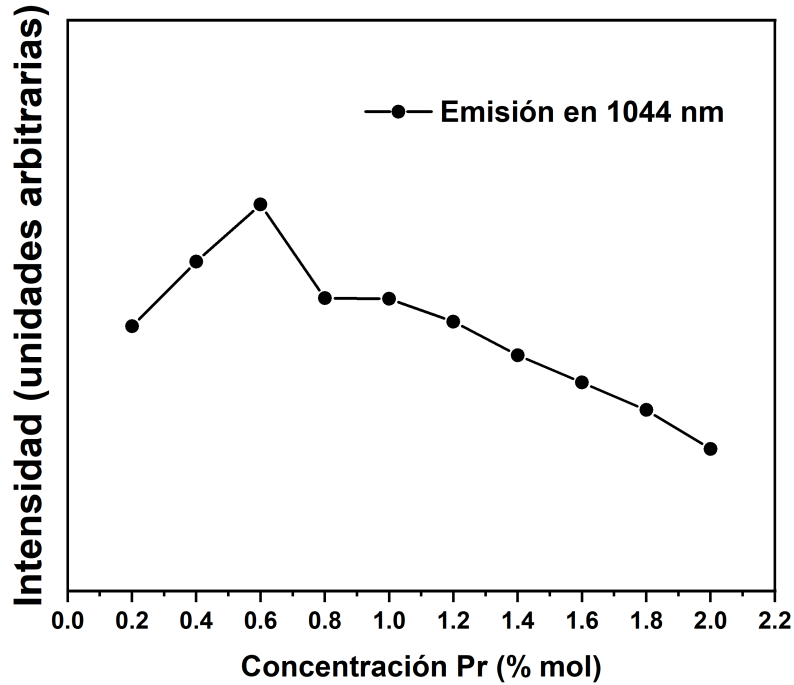
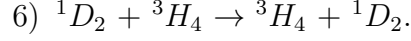
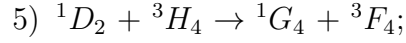
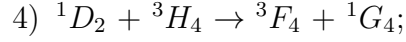


Figura 3.37: Intensidad en la emisión de 1044 nm en función de la concentración de Pr^{3+} , bajo una excitación de 446 nm .

En la Figura 3.38 se observa el diagrama de energía del ion Pr^{3+} , indicando las transiciones en el espectro visible (Figura 3.28) e infrarrojo (Figura 3.36), el cual describe el origen de las emisiones desde el nivel 3P_2 y poblando los niveles 3P_1 , 3P_0 y 1D_2 mediante transiciones no radiativas. Adicionalmente, la Figura 3.39 presenta los mecanismos de relajación cruzada entre iones Pr^{3+} que promueven las emisiones presentadas en la Figura 3.38. Estos procesos se incrementan gradualmente en función de la concentración de Pr^{3+} , promoviendo una disminución en la intensidad de emisión. Los canales que dan origen a los procesos de relajación cruzada son [122, 124]:

- 1) $^3P_0 + ^3H_4 \rightarrow ^3H_6 + ^1D_2$;
- 2) $^3P_0 + ^3H_4 \rightarrow ^1D_2 + ^3H_6$;
- 3) $^3P_0 + ^3H_4 \rightarrow ^1G_4 + ^1G_4$;



La interacción entre iones vecinos de Pr^{3+} para el canal 1) representa parte de la emisión principal en 603 nm (Figura 3.28); sin embargo, el fotón generado por esta transición puede ser absorbido por otro ión vecino de Pr^{3+} desde el nivel 3H_4 hasta el nivel 1D_2 , debido a la resonancia entre ambas transiciones (16576 y 17047 cm^{-1}) [130]. Para los canales 2) y 3), la transferencia de energía entre niveles resonantes es uno de los procesos involucrados; sin embargo, la diferencia de energía entre transiciones sugiere que los procesos asistidos por fonones están involucrados en la transferencia de energía [130, 131]. Los canales 4) y 5) no requieren procesos asistidos por fonones, debido a que las diferencias de energías entre los niveles involucrados se traslapan (1D_2 17047 cm^{-1} , 1G_4 10110 cm^{-1} , 3F_4 6933 cm^{-1}). Finalmente, el canal 6) está relacionado a un proceso de transferencia de energía entre iones vecinos, considerando un traslape entre los espectros de absorción y emisión [60]. La Figura 3.40 muestra el traslape entre la banda de absorción y emisión correspondiente a las transiciones ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ y ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ respectivamente, ambos espectros pertenecen a la muestra con 0.6 \% mol de Pr^{3+} , este comportamiento sugiere que la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ actúa como un canal de relajación cruzada entre iones Pr^{3+} ; asimismo, sugiere ser el mecanismo principal que da origen a las emisiones desde el nivel 1D_2 promoviendo la disminución en la intensidad de emisión conforme aumenta el contenido de Pr^{3+} [116, 122].

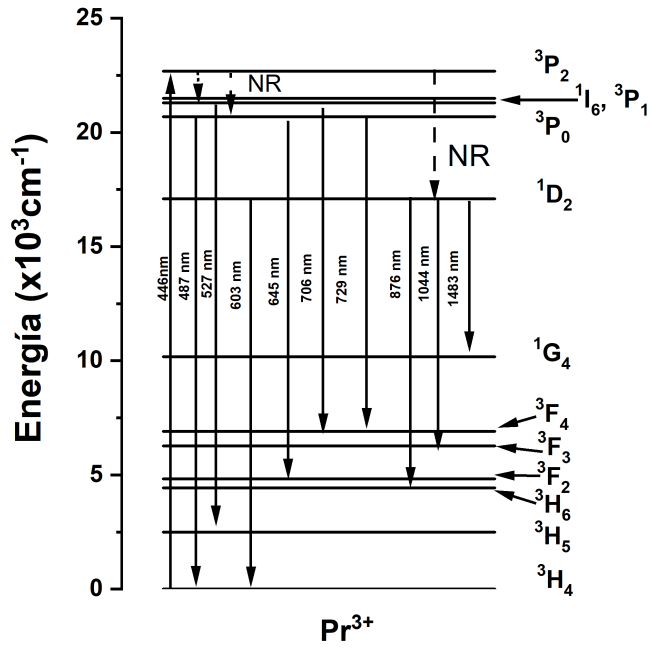


Figura 3.38: Diagrama de niveles de energía del ion Pr^{3+} .

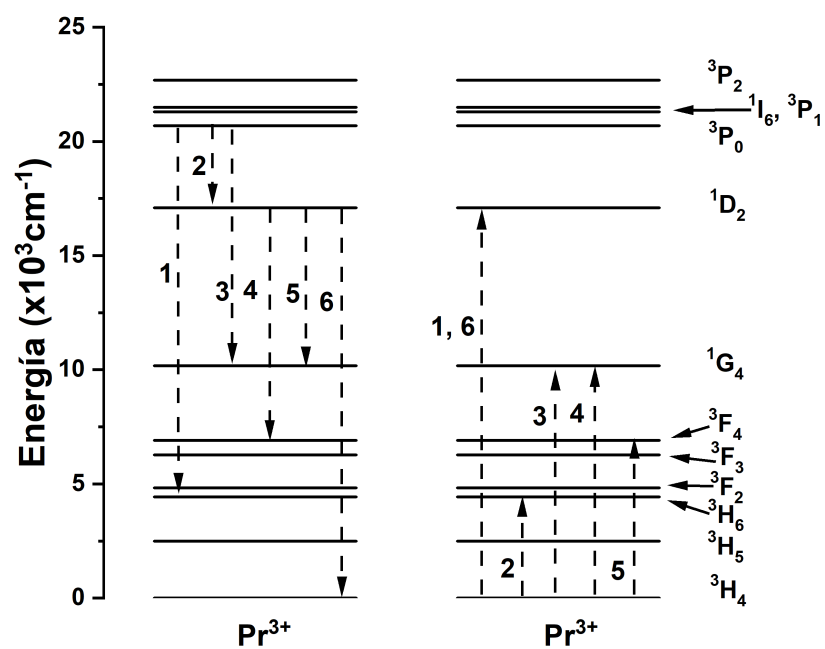


Figura 3.39: Procesos de relajación cruzada del ion Pr^{3+} .

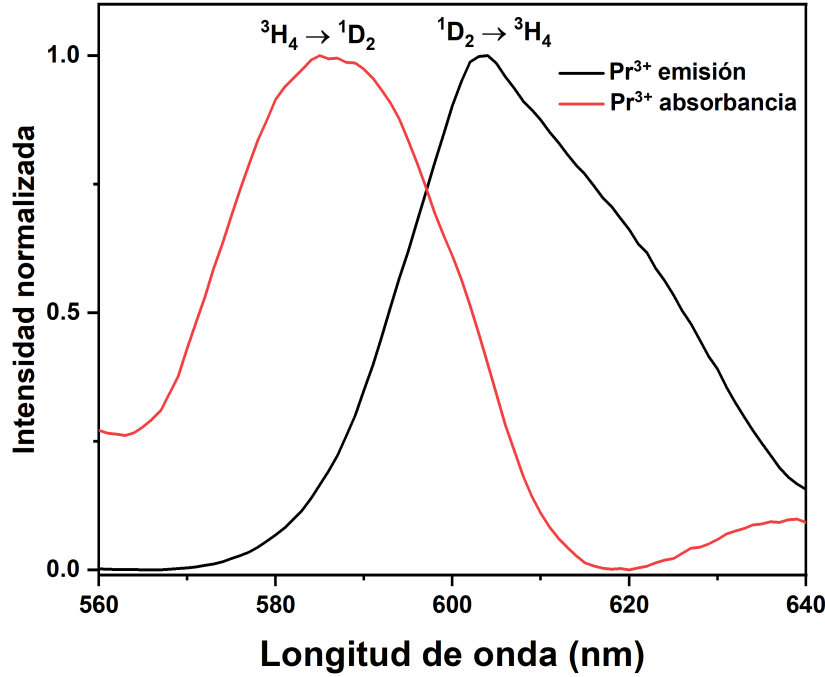


Figura 3.40: Traslape entre los espectros de absorción y emisión correspondientes a la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} .

Entre las bandas de emisión presentadas en la Figura 3.36, particularmente la emisión centrada en 1479 *nm* al ser una banda ancha, presenta diferentes regiones de longitud de onda que poseen aplicaciones en telecomunicaciones. Con el objetivo de visualizar el alcance de aplicaciones en la banda de comunicaciones ópticas, la Figura 3.41 presenta los valores para la sección transversal de emisión estimulada ($\sigma_p(\lambda_p)(J \rightarrow J')$) (1.52) para la transición $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ (1300 – 1650 *nm*). El sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} , presenta valores máximos de sección transversal de emisión estimulada de $\sigma_{pmax}(\lambda_p)(J \rightarrow J') = 0.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. La Tabla 3.18 muestra el comparativo de sección transversal de emisión estimulada, donde se observan valores menores que en sistemas de fluoborato de bismuto-zinc-sodio ($\sigma_{pmax} = 2.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [115]; por otro lado, valores mayores que sistemas vítreos de borato de plomo-bismuto-germanio ($\sigma_{pmax} = 0.50 \times 10^{-20}$

cm^2) [132], borato de plomo-germanio-bismuto ($\sigma_{pmax} = 0.36 \times 10^{-20} cm^2$) [133]; y valores similares en sistemas vítreos de borosilicato de litio-aluminio ($\sigma_{pmax} = 0.61 \times 10^{-20} cm^2$) [134]. Asimismo, el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} , presenta valores de ancho de banda efectivo $\Delta\lambda_{eff} = 162.27 nm$, lo cual sugiere que el sistema es adecuado para aplicaciones en telecomunicaciones.

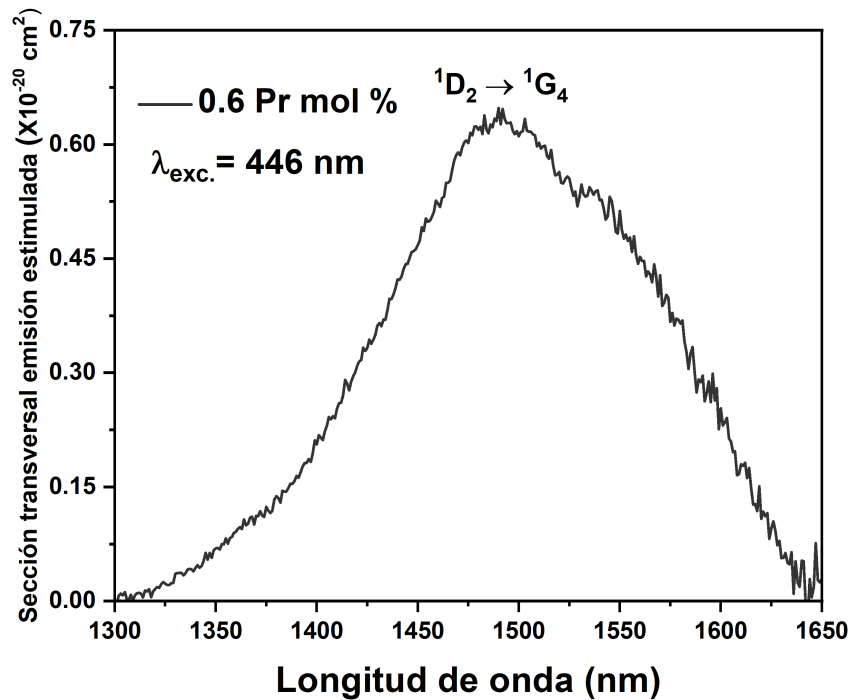


Figura 3.41: Perfil de sección transversal de emisión estimulada para la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} .

Sistema vítreo	σ_{pmax}	$\Delta\lambda_{eff}$	Referencia
Borato de cadmio invertido	0.63	162.27	Este trabajo
Fluoroborato de bismuto-zinc-sodio	2.64	157.0	[115]
Borato de plomo-bismuto-germanio	0.50	-	[132]
Borato de plomo-germanio-bismuto	0.36	140.26	[133]
Borosilicato de litio-aluminio	0.61	207.0	[134]

Tabla 3.18: Comparación de los parámetros $\sigma_{pmax}(\lambda_p)(J \rightarrow J')$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) y $\Delta\lambda_{eff}$ (nm) para la muestra $80CdO - 20B_2O_3 : 0.6Pr$.

La Figura 3.42 presenta la deconvolución por bandas Gaussianas de la sección transversal de emisión estimulada centrada en la región de 1300 – 1650 nm mostrando emisiones en 1381, 1479, 1536 y 1588 nm correspondientes a las transiciones multicanal de los estados excitados $^1D_2 \rightarrow ^1G_4^1$, $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ y $^3F_3 \rightarrow ^3H_4$ respectivamente [125]. El ajuste de la banda ($R^2 = 0.996$) sugiere una buena reconstrucción de la curva deconvolucionada (línea roja punteada), la cual contiene las principales bandas de comunicación óptica E , S , C y L [125]. Particularmente, las bandas E y S se utilizan como enlace para la fabricación de fibras con bajo contenido de humedad y fibras de longitud de onda corta respectivamente [135], lo cual sugiere que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} es adecuado para la fabricación de fibras ópticas en una región espectral ancha, principalmente para desarrollo de fibras ópticas hasta las instalaciones (FTTP) y amplificadores ópticos dopados con bismuto (BDFA) [135, 136].

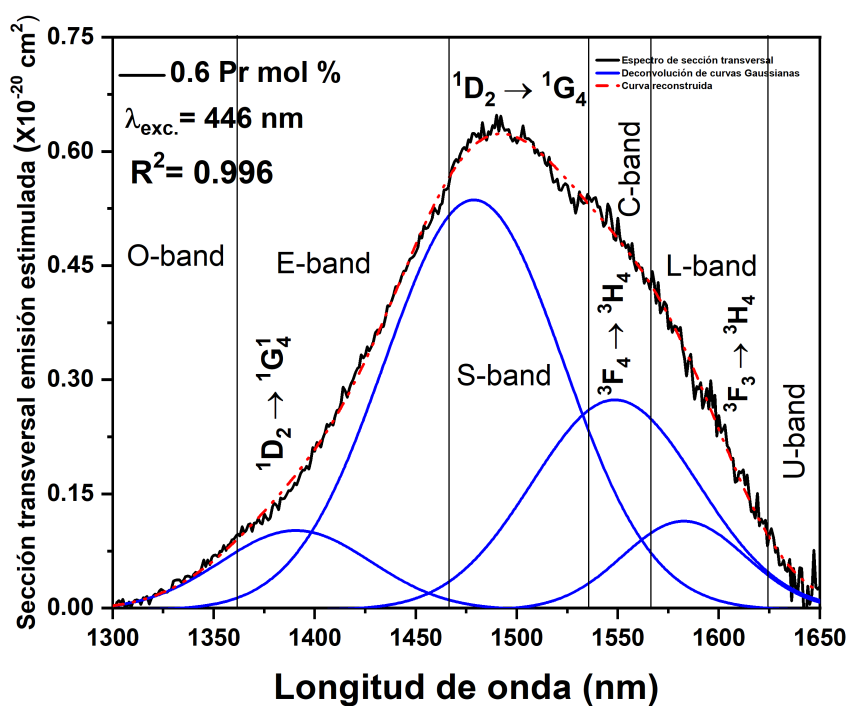


Figura 3.42: Deconvolución del perfil de sección transversal de emisión estimulada para la muestra con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} .

4

Capítulo 4. Conclusiones

Se sintetizó el sistema vítreo $CdO - B_2O_3$ activados con iones de Nd^{3+} y Pr^{3+} por el método de fundido y enfriamiento rápido. La naturaleza vítrea y la composición química del sistema fue confirmada mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Mediante el análisis de los espectros de absorción, las muestras dopadas con Nd^{3+} , presentaron valores de band gap directo e indirecto de 3.13 y 2.82 eV, respectivamente, demostrando una transparencia adecuada para albergar iones Nd^{3+} . Análogamente, las muestras dopadas con iones Pr^{3+} presentaron valores de band gap directo e indirecto de 3.19 y 2.85 eV respectivamente, demostrando una transparencia adecuada para albergar iones Pr^{3+} . A partir del cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt y de las fuerzas de oscilador calculada y experimental (f_{cal} , f_{exp}) para la transición $Nd^{3+} : ^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, se concluye que el sistema $CdO - B_2O_3$ posee un alto grado de asimetría alrededor de los iones Nd^{3+} , el cual es mayor que sistemas vítreos de borato bario de zinc-estroncio-litio, borato de sodio-calcio, borato de aluminio-litio-plomo. El cálculo del parámetro $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ sugiere que la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ posee una emisión más dominante; dicho comportamiento se observa en vidrios de borato de sodio-calcio, borato de zinc-aluminio-bario, borato de bismuto, borato de sodio-plomo-zinc, borato de potasio-plomo-zinc. Las muestras dopadas con iones Nd^{3+} presentaron un máximo en la emisión para 1.4 % mol de Nd^{3+} promoviendo una disminución en la intensidad de emisión para muestras con concentraciones mayores. El aumento en la potencia de láser utilizado como fuente de excitación (808 nm) sugiere que no existe una influencia de procesos térmicos en la dismi-

nución de la intensidad de emisión, demostrando una relación lineal entre el aumento de la temperatura y la intensidad de emisión. El mecanismo que domina los procesos de relajación cruzada entre iones Nd^{3+} está dominado por interacciones multipolares del tipo dipolo-dipolo, de acuerdo con el modelo de Inokuti-Hirayama, las cuales se llevan a cabo en clústeres de pares $Nd^{3+} - Nd^{3+}$. Las propiedades radiativas del sistema dopado con iones Nd^{3+} fueron calculadas a partir de los parámetros $\Omega_{2,4,6}$. Particularmente, la muestra dopada con 1.4 % *mol* de Nd^{3+} presenta un valor para la probabilidad de transición radiativa de $A_T = 2809.75 \text{ s}^{-1}$, para el tiempo de vida radiativo $\tau_r = 355.90 \text{ }\mu\text{s}$; y para el branching ratio $\beta_r = 0.51$ correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Los parámetros láser calculados para el sistema $CdO - B_2O_3 - 1.4Nd$ presentaron valores de eficiencia cuántica $\eta_Q = 27\%$, sección transversal de emisión estimulada $\sigma_p = 2.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, ancho de banda de ganancia óptica $\sigma_p \times \Delta\lambda_{eff} = 798.7 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ y ganancia óptica $\sigma_p \times \tau_r = 76.13 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$. Estas propiedades en conjunto con recombinaciones radiativas bajas (W_{NR}) e intensidad de saturación (I_s), sugieren que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con iones de Nd^{3+} es adecuado para aplicaciones láser de 1060 nm.

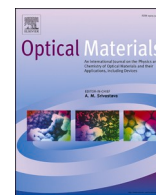
Desde otra perspectiva, a partir del cálculo del parámetro de Judd-Ofelt Ω_2 para las muestras dopadas con el ion Pr^{3+} , se concluye que el sistema $CdO - B_2O_3$ posee alta asimetría alrededor del ion Pr^{3+} y un alto grado de covalencia de los enlaces del ion Pr^{3+} , presentando un mayor grado de asimetría que en sistemas vítreos de borato de zinc-sodio-bismuto, tetraborato de litio y borato de bismuto. Los valores Ω_4 y Ω_6 revelaron un alto grado de rigidez alrededor del ion Pr^{3+} . Las muestras dopadas con iones Pr^{3+} presentaron un máximo en la emisión para 0.6 % *mol* de Pr^{3+} promoviendo una disminución en la intensidad de emisión para muestras con mayor concentración, dicho comportamiento se observó en el espectro visible e infrarrojo. Por otra parte, el diagrama CIE1931 presentó un corrimiento en las tonalidades desde naranja a rojiza en función de la concentración, tales coloraciones resultan atractivas para el desarrollo de dispositivos de iluminación roja aplicados en el crecimiento de plantas. Se observó que el espectro de absorción de la clorofila *a* se traslapa con el espectro de emisión del Pr^{3+} , particularmente encontrando resonancia en la región roja, sugiriendo que el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con Pr^{3+} es adecuado para aplicaciones en horticultura. Mediante el ajuste de los perfiles de decaimiento utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama se observa que las interacciones electrónicas dipolo-dipolo son las que dominan los procesos de relajación cruzada entre iones Pr^{3+} entre

clústeres de pares $Pr^{3+} - Pr^{3+}$. Para el sistema $CdO - B_2O_3$ dopado con 0.6 % *mol* de Pr^{3+} se calcularon las propiedades radiativas del sistema dopado con iones Pr^{3+} para las transiciones que parten del nivel 1D_2 presentando valores de probabilidad de transición radiativa $A_T = 29944.72 s^{-1}$, tiempo de vida radiativo $\tau_r = 33.39 \mu s$; y para el branching ratio $\beta_r = 0.20$ correspondiente a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. El análisis de la región infrarroja cercana que comprende desde 1300 – 1650 *nm* de la sección transversal de emisión estimulada presentó valores máximos de sección transversal de emisión estimulada $\sigma_{pmax}(\lambda_p)(J \rightarrow J') = 0.63 \times 10^{-20} cm^2$ superior a sistemas vítreos de borato de plomo-bismuto-germanio, borato de plomo-germanio-bismuto; y valores de ancho de banda efectivo $\Delta\lambda_{eff} = 162.27 nm$. Por otro lado, la deconvolución de la banda que comprende la región de 1300 – 1650 *nm*, demostró que dicha emisión contiene las bandas de comunicación óptica *E*, *S*, *C* y *L*.

En términos generales, este trabajo de investigación revela la versatilidad del sistema vítreo $CdO - B_2O_3$ para ser dopado con iones de Nd^{3+} y Pr^{3+} . Demostrando a partir de sus propiedades radiativas las potenciales aplicaciones para el desarrollo de dispositivos láser de *Nd*, cuyo principal interés es en aplicaciones médicas. Por otro lado, el sistema demostró sus potenciales aplicaciones en la elaboración de componentes rojos para dispositivos de iluminación artificial aplicados en el cultivo de plantas. Adicionalmente, las características estructurales del sistema junto con la presencia de bandas *E* y *S* sugieren potenciales aplicaciones en telecomunicaciones, principalmente en el desarrollo de fibras ópticas con bajos contenidos de humedad, enfocadas principalmente en infraestructura en hogares.

Apéndice A

Artículos publicados



Research Article

Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P₂O₅ invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ for photonic applications

W. Romero-Romo^a, S. Carmona-Téllez^b, R. Lozada-Morales^a, O. Soriano-Romero^a, U. Caldiño^c, M.E. Álvarez-Ramos^d, Ma E. Zayas^e, A.N. Meza-Rocha^{b,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C. P., 72570, Mexico

^b CONACYT- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad de Sonora (UNISON), Boulevard Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora, 83000, Mexico

^e Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Edificio 3I, Blvd. Edificio 5 E, Luís Encinas s/n, Col. Centro, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

CdO–P₂O₅ invert glass
Down-shifting emission
Down-conversion emission
WLEDs and c-Si solar Cell applications

ABSTRACT

The down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P₂O₅ invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ were respectively studied. The down-shifting emission spectra of Pr₆O₁₁ singly doped glasses upon 443 nm excitation (Pr³⁺: ³H₄ → ³P₂), displayed the feature Pr³⁺ transitions in the visible and near-infrared (NIR) regions, reaching the optimum intensity at 0.7 and 0.3 mol% of Pr₆O₁₁, respectively. The emission tonality can be adjusted from the reddish-orange to orange-pink region, depending on the Pr₆O₁₁ content. Such fact coupled with the superposition of the blue light excitation might be attractive for white light-emitting diodes (WLEDs) applications. The cross-relaxation processes involved between Pr³⁺-Pr³⁺ pairs seem to be mediated by an electric quadrupole-quadrupole interaction, as revealed by the Inokuti-Hirayama model. The emission spectra of the Pr₆O₁₁ and Yb₂O₃ doped glasses upon 443 nm excitation showed, in addition to the Pr³⁺ related transitions, a band at 977 nm associated with the Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} transition, which gradually grows at expenses of non-radiative energy transfer from Pr³⁺. This process might lead to a down-conversion (quantum cutting) emission with theoretical quantum efficiencies up to 144%. Analysis complemented by the Inokuti-Hirayama or Dexter model revealed that the non-radiative Pr³⁺ → Yb³⁺ energy transfer process arisen from Pr³⁺: ³P₀ and ¹D₂ levels are most likely dominated by electric dipole-dipole and quadrupole-quadrupole interactions, respectively. The global emission properties suggest that the Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ activated CdO–P₂O₅ invert glasses might be interesting for WLEDs and crystalline silicon (c-Si) solar cell applications.

1. Introduction

Trivalent lanthanide-based inorganic phosphors have attracted much attention for a wide variety of applications, such as white light-emitting diodes (W-LEDs), displays, solar cells, optical communications, thermometric, and so on. Particularly, Pr³⁺ exhibits visible emission bands in the blue, orange, and red region, associated with transitions from ³P₀, ³P₁, and ¹D₂ energy levels, which can be achieved under excitation (443 nm, ³H₄ → ³P₂) compatible with the emission of InGaN chips. Such fact turns Pr³⁺ into interesting for display and W-

LEDs technology [1,2]. The near-infrared (NIR) Pr³⁺: ¹D₂ → (³H₆, ³F₂), ³P₀ → ¹G₄ and ¹D₂ → ³F_{3,4} emissions, are within the optimal absorption of crystalline silicon (c-Si), making Pr³⁺ promissory for c-Si solar cells [3], while the Pr³⁺: ¹D₂ → ¹G₄ one turns Pr³⁺ into attractive for optical amplification as well [4]. Moreover, due to its energy level distribution, Pr³⁺ acts as an excellent Yb³⁺ sensitizer, which can allow by energy transfer, the emission of two NIR photons from Yb³⁺-Yb³⁺ and/or Pr³⁺-Yb³⁺ pairs, upon Pr³⁺ blue excitation [5,6]. Such processes known as quantum cutting, reduce the thermal losses of c-Si solar cells, increasing by this way their overall efficiency. Because of all these

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111009>

Received 19 November 2020; Received in revised form 6 February 2021; Accepted 8 March 2021

Available online 12 April 2021

0925-3467/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Optical spectroscopy of Nd³⁺-doped cadmium-rich borate glasses for near-infrared laser applications

W. Romero-Romo¹, O. Soriano-Romero², U. Caldiño², S. Carmona-Téllez³, R. Lozada-Morales¹, Sergio A. Tomás⁴, and A. N. Meza-Rocha^{3,*}

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla Pue, Mexico

² Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, 09430 Ciudad de Mexico, Mexico

³ CONAHcyT-Benemérita, Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla Pue, Mexico

⁴ Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P. 14-740, C.P. 07360 Ciudad de Mexico, Mexico

Received: 15 July 2024
Accepted: 25 October 2024
Published online:
 16 November 2024

© The Author(s), 2024

ABSTRACT

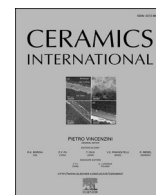
The structural and spectroscopic properties of Nd³⁺-activated cadmium-rich borate (inverted) glasses are analyzed for near-infrared laser applications. The evaluation of the optimal glass-emitting sample by the Judd–Ofelt (JO) theory revealed JO parameter values of $4.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Ω_2), $2.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Ω_4), and $3.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Ω_6). The Ω_2 value, along with the experimental oscillator strength, suggested that the cadmium-rich borate glass could provide a more asymmetrical Nd³⁺ environment than other borate glasses like lithium-strontium-zinc, sodium-calcium, and lithium-lead-aluminum. In addition, the quality spectroscopy factor ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) of 0.67 suggested that the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission could be more suitable for laser applications. The stimulated emission cross-section (σ_p), theoretical quantum yield (η_Q), gain bandwidth ($\sigma_p \times \Delta\lambda_{em}$), and optical gain ($\sigma_p \times \tau_{rad}$) laser parameters were close to those reported in sodium-calcium-borate, zinc-aluminum-barium-borate, and bismuth-borate glasses, while the non-radiative rate (W_{NR}) and emission intensity saturation (I_S) resulted to be lower. The emission spectra, under 808 nm laser excitation, displayed the featured neodymium ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/2,13/2}$ transitions, being the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1058 nm) transition the more dominant one, in agreement with the χ parameter value. Nd³⁺ contents higher than 1.4 mol% led to emission quenching due to the increment of the cross-relaxation and/or energy migration rate. Such processes, according to the Inokuti–Hirayama model, were mainly mediated by electric dipole–dipole interactions within Nd–Nd clusters.

Address correspondence to E-mail: anehemiasme@conahcyt.mx



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Photoluminescence and Judd-Ofelt studies on Pr³⁺ activated CdO-B₂O₃ invert glasses: Advanced reddish solutions for crop illumination

W. Romero-Romo ^a, A.N. Meza-Rocha ^b, O. Soriano-Romero ^c, R. Lozada-Morales ^a,
V. Vargas García ^a, B. Flores Desirena ^a, S. Carmona-Téllez ^{b,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue, C. P. 72570, Mexico

^b Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación - Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue, C. P. 72570, Mexico

^c Centro Interdisciplinario de Investigación y Enseñanza de la Ciencia-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Prolongación de la 24 sur y Av. San Claudio Ciudad Universitaria, Colonia Jardines de San Manuel, 72000, Puebla Pue, Mexico

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

CdO-B₂O₃ invert glasses
Pr³⁺ emission
Pr³⁺ Judd-ofelt parameters
Visible emission
Reddish illumination applications

ABSTRACT

Synthesis and characterization of Pr³⁺-activated CdO-B₂O₃ invert glasses are reported. The glasses have a starting composition of 80 % CdO and 20 % B₂O₃. X-ray diffractograms reveal that the glasses remain amorphous in the doping range. Optical direct band gap values of 3.18 ± 0.03 eV indicate suitable transparency for Pr³⁺-related transitions. The emission spectra under 446 nm excitation show Pr³⁺ transitions centered at 487, 527, 603, 645, 706, and 729 nm, being the emission at 603 nm (³P₀ → ³H₆ + ¹D₂ → ³H₄) the most intense. Notably, the ³P₀ → ³H₆ + ¹D₂ → ³H₄ emissions overlap with the absorption of chlorophyll *a*, suggesting potential applications for reddish crop illumination. The highest emission intensity was observed at 0.6 mol% Pr³⁺. At higher Pr³⁺ concentrations, the emission is quenched due to an increase in the cross-relaxation rate. The Judd-Ofelt parameters, obtained via least-squares fitting from theoretical and experimental oscillator strengths for the optimal emitting invert glass sample (0.6 mol% Pr³⁺), show a trend of $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$.

1. Introduction

Borate glasses have garnered significant attention as hosts for rare-earth (RE³⁺) ions, attributed to their advantageous properties, including high transparency, excellent thermal stability, and low melting points [1–3]. However, their luminescence efficiency is commonly hampered by their inherently high phonon energy (1400 cm⁻¹) [1]. To moderate this limitation, the incorporation of metal oxides such as CdO, Bi₂O₃, and ZnO has been explored. These oxides effectively reduce phonon energy and improve chemical stability, functioning either as glass formers or modifiers [4–6]. In PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses, an increased PbO and Bi₂O₃ concentration facilitates the transformation of BO₃ units into BO₄ units, thereby suppressing high-energy phonon modes [7]. These materials, commonly referred to as “invert glasses,” depend on oxides like ZnO, TiO₂, CaO, and CdO, which can serve dual roles: as glass formers, contributing to tetrahedral structures, or as modifiers, leading to octahedral arrangements [6, 8–12].

The CdO–B₂O₃ glass system, previously studied in compositions of 30/70 and 20/80 CdO/B₂O₃ [13], demonstrates remarkable flexibility in boron coordination. Boron can function as a network former by disrupting the connections between BO₃ units, leading to the formation of ortho and pyroborate groups, or as a network modifier by exchanging from three-fold (BO₃) to four-fold (BO₄) coordination without generating non-bridging oxygens [6,10,14]. In contrast to conventional glass systems, CdO–B₂O₃ invert glasses achieve excellent chemical stability without requiring additional stabilizing agents. These glasses exhibit essential properties comparable to traditional systems, including visible range transparency, hardness, and thermal stability, while offering performance similar to B₂O₃ or PbO-stabilized CdO–B₂O₃ glasses [15]. Moreover, the CdO–B₂O₃ system stands out for its low melting points, ease of fabrication, reproducibility, and cost-effectiveness, rendering it suitable for a range of applications, such as biomedical devices [16], laser technologies [17], and photonics [18].

Trivalent RE³⁺-doped materials have garnered significant research interest due to their promising optical properties [19]. Particularly, Pr³⁺

* Corresponding author.

E-mail address: scarmonat@cfm.buap.mx (S. Carmona-Téllez).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.446>

Received 6 September 2024; Received in revised form 8 December 2024; Accepted 27 December 2024

Available online 16 January 2025

0272-8842/© 2025 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Bibliografía

- [1] Rajagukguk, J., Situmorang, R., Fitrilawati, Djamal, M., Rajarama-krishna, R., Kaewkhao, J., & Minh, P. H. (2019). Structural, spectroscopic and optical gain of Nd³⁺ doped fluorophosphate glasses for solid state laser application. *Journal of Luminescence*, 116738. doi:10.1016/j.jlumin.2019.116738
- [2] Tanabe, S. (2002). Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication. *Comptes Rendus Chimie*, 5(12), 815–824. doi:10.1016/s1631-0748(02)01449-2
- [3] M. Khalid Hossain, Gazi A. Raihan, Md Ali Akbar, Mirza Humaun Kabir Rubel, Mohammad Hafez Ahmed, Md. Ishak Khan, Shahadat Hossain, Sapan Kumar Sen, M. I. E. Jalal, and A. El-Denglawey (2022). Current Applications and Future Potential of Rare Earth Oxides in Sustainable Nuclear, Radiation, and Energy Devices: A Review. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3327-3353. doi:10.1021/acsaelm.2c00069
- [4] Madhu, A., & Srinatha, N. (2020). Structural and spectroscopic studies on the concentration dependent erbium doped lithium bismuth boro tellurite glasses for optical fiber applications. *Infrared Physics & Technology*, 107, 103300. doi:10.1016/j.infrared.2020.103300
- [5] Neacsu, I. A., Stoica, A. E., Vasile, B. S., & Andronescu, E. (2019). Luminescent Hydroxyapatite Doped with Rare Earth Elements for Biomedical Applications. *Nanomaterials*, 9(2), 239. doi:10.3390/nano9020239
- [6] Ye, Y., Zhang, W., Zhao, Z., Wang, J., Liu, C., Deng, Z., Zhao, X., Han, J. (2019). Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Stabilized in Glasses for Light-Emitting Applications. *Advanced Optical Materials*, 1801663. doi:10.1002/adom.201801663

- [7] Mohan, S., & Thind, K. S. (2017). Optical and spectroscopic properties of neodymium doped cadmium-sodium borate glasses. *Optics & Laser Technology*, 95, 36–41. doi:10.1016/j.optlastec.2017.04.016
- [8] Thakur, S., Thakur, V., Kaur, A., & Singh, L. (2019). Structural, optical and thermal properties of nickel doped bismuth borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 512, 60–71. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.012
- [9] Bengisu, M. (2015). Borate glasses for scientific and industrial applications: a review. *Journal of Materials Science*, 51(5), 2199–2242. doi:10.1007/s10853-015-9537-4
- [10] Sadeq, M. S., & Morshidy, H. Y. (2019). Effect of mixed rare-earth ions on the structural and optical properties of some borate glasses. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.046
- [11] Weber, M. J. (1990). Science and technology of laser glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123(1-3), 208–222. doi:10.1016/0022-3093(90)90786-1
- [12] Mehta, V., Aka, G., Dawar, A. L., & Mansingh, A. (1999). Optical properties and spectroscopic parameters of Nd³⁺-doped phosphate and borate glasses. *Optical Materials*, 12(1), 53–63. doi:10.1016/s0925-3467(98)00074-3
- [13] Lin, H., Pun, E. Y.-B., Wang, X., & Liu, X. (2005). Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ doped rare-earth borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 390(1-2), 197–201. doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.068
- [14] Cervantes-Juárez, E., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Palomino-Ovando, M., Zelaya-Angel, O., Zayas, M. E., Soriano-Romero, O., Salazar-Kuri, U., Lozada-Morales, R. (2020). Burstein Moss effect in CdO–V₂O₅–P₂O₅: Er³⁺ glasses, and the Yb³⁺ concentration effect on up conversion and downshifting emissions. *Journal of Alloys and Compounds*, 154966. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154966
- [15] Saritha, D., Markandeya, Y., Salagram, M., Vithal, M., Singh, A. K., & Bhikshamaiah, G. (2008). Effect of Bi₂O₃ on physical, optical and structural studies of ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(52-54), 5573–5579. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.017

- [16] Azooz, M. A., & ElBatal, H. A. (2020). Preparation and characterization of invert ZnO–B₂O₃ glasses and its shielding behavior towards gamma irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122129. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122129
- [17] Rekha Rani, P., Venkateswarlu, M., Mahamuda, S., Swapna, K., Deopa, N., & Rao, A. S. (2019). Spectroscopic studies of Dy³⁺ ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 503–518. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.088
- [18] Abdel-baki, M., Mostafa, A.M., Azooz, M. A., Fayad, A., M. (2022). Magnesium Fluoride Borate Glasses for Low Phonon Energy. *J. Electron. Mater.* 51, 5042–5049. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09742-0>
- [19] Lozada-Morales, R., Aquino-Meneses, L., López-Calzada, G., Zayas, M. E., Zelaya-Angel, O., Carmona-Rodriguez, J., ... Palacios-Gonzalez, E. (2014). Studies of phase formation from the ZnO–CdO–V₂O₅ ternary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 386, 39–45. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.039
- [20] Azooz, M. A., Ouis, M. A., & ElBatal, H. A. (2019). Preparation and characterization of invert glasses with high CdO content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 515, 82–87. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.019
- [21] RAO, B. V. J. (1962). Dielectric Properties of Glasses in the Systems Bi₂O₃–CdO–SiO₂, Bi₂O₃–CdO–B₂O₃, and Bi₂O₃–CdO–GeO₂ and Their Relation to the Structure of Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(11), 555–563. doi:10.1111/j.1151-2916.1962.tb11056.x
- [22] Calahoo, C., & Wondraczek, L. (2020). Ionic glasses: Structure, properties and classification. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 100054. doi:10.1016/j.nocx.2020.100054
- [23] Walter, G., Vogel, J., Hoppe, U., & Hartmann, P. (2001). The structure of CaO–Na₂O–MgO–P₂O₅ invert glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296(3), 212–223. doi:10.1016/s0022-3093(01)00912-7
- [24] He, L., Meng, J., Feng, J., Yao, F., Zhang, L., Zhang, Z., Zhang, Liu, X., Zhang, H. (2019). Investigation of 4f-Related Electronic Transitions of Rare-earth Doped ZnO Luminescent Materials: Insights from First-Principles Calculations. *ChemPhysChem*. doi:10.1002/cphc.201900981

- [25] Silva, J. R., Andrade, L. H. C., Lima, S. M., Guyot, Y., Giannini, N., & Sheik-Bahae, M. (2019). Investigation of allowed and forbidden electronic transitions in rare earth doped materials for laser cooling application by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials*, 95, 109195. doi:10.1016/j.optmat.2019.109195
- [26] Shukla, S., & Sharma, D. K. (2020). A review on rare earth (Ce and Er)-doped zinc oxide nanostructures. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.264
- [27] Ashok Kumawat, Kamakhya Prakash Misra & Saikat Chattopadhyay (2022). Band Gap Engineering and Relationship with Luminescence in Rare-Earth Elements Doped ZnO: An Overview. *Materials Technology*, 37:11, 1595-1610, DOI: 10.1080/10667857.2022.2082351
- [28] Ramakrishna, R.R., Kothan, S. and Kaewkhao, J. (2023), ‘GLASS’ a novel framework platform for Judd-Ofelt theory: near infra-red photoluminescence studies of neodymium ions doped in barium zinc gadolinium borate glasses for lasing device applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(8). doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10060-2>.
- [29] Kolobkova, E., Alkhlef, A., Dinh, B. M., Yasukevich, A. S., Dernovich, O. P., Kuleshov, N. V., & Nikonorov, N. (2019). Spectral properties of Nd³⁺ ions in the new fluoride glasses with small additives of the phosphates. *Journal of Luminescence*, 206, 523–529. doi:10.1016/j.jlumin.2018.10.082
- [30] Łukaszewicz, Klimesz, B., Szmalenberg, A., Ptak, M., & Lisiecki, R. (2021). Neodymium-doped germanotellurite glasses for laser materials and temperature sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 157923. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157923>
- [31] de Araújo, Cid B., Kassab, Luciana R.P., da Silva, Davison M. (2022). Optical properties of glasses and glass-ceramics for optical amplifiers, photovoltaic devices, color displays, optical limiters, and Random Lasers. *Optical Materials*, 131, 112648. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112648>.
- [32] Campbell, J. H., & Suratwala, T. I. (2000). Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264, 318–341. doi:10.1016/s0022-3093(99)00645-6

- [33] Taniguchi, M. M., Zanuto, V. S., Portes, P. N., Malacarne, L. C., Astrath, N. G. C., Marconi, J. D., & Belançon, M. P. (2019). Glass engineering to enhance Si solar cells: A case study of Pr³⁺–Yb³⁺ codoped tellurite-tungstate as spectral converter. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 526, 119717. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119717
- [34] Chawla, S., Kumar, N., & Chander, H. (2009). Broad yellow orange emission from SrAl₂O₄:Pr³⁺ phosphor with blue excitation for application to white LEDs. *Journal of Luminescence*, 129(2), 114–118. doi:10.1016/j.jlumin.2008.08.009
- [35] Kumar, M. V. V., Gopal, K. R., Reddy, R. R., Reddy, G. V. L., Hussain, N. S., & Jamalaihah, B. C. (2013). Application of modified Judd–Ofelt theory and the evaluation of radiative properties of Pr³⁺-doped lead telluroborate glasses for laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 364, 20–27. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.049
- [36] Luewarasirikul, N. and Kaewkhao, J. (2022). Pr³⁺-doped Ba-Na-B glasses: Luminescence and Judd–ofelt analysis for photonic applications, *Integrated ferroelectrics*, 225(1), pp. 34–41. doi: 10.1080/10584587.2022.2054053.
- [37] Liu, X., Chen, B. J., Pun, E. Y. B., & Lin, H. (2012). Ultra-broadband near-infrared emission in praseodymium ion doped germanium tellurite glasses for optical fiber amplifier operating at E-, S-, C-, and L-band. *Journal of Applied Physics*, 111(11), 116101. doi:10.1063/1.4722997
- [38] Wei, D., Seo H. J., Liu, Y., Yang, X. (2023). Broadband infrared emission of Pr³⁺-doped BiLa₂O_{4.5} phosphor for optical amplifier applications. *Journal of luminescence*, 253(119488), p. 119488. doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119488.
- [39] Varshneya, A. K. y Mauro, J. C. (2019) *Fundamentals of inorganic glasses*. 3a ed. Filadelfia, PA, Estados Unidos de América: Elsevier Science Publishing.
- [40] Rao, K. J. (2002) *Structural chemistry of glasses*. Londres, Inglaterra: Elsevier Science.
- [41] Shelby, J. E. (2005) *Introduction to Glass Science and Technology*. 2a ed. Cambridge, Inglaterra: Royal Society of Chemistry.

- [42] Cahn, R. W. et al. (eds.) (1991) *Materials science and technology: Glasses and amorphous materials v.9: A comprehensive treatment*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag.
- [43] Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2014). Immobilisation of Radioactive Waste in Glass. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, 245–282. doi:10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6
- [44] Šipr, O., Šimuněk, A., & Rocca, F. (2007). B K-Edge XANES of Superstructural Units in Borate Glasses. *AIP Conference Proceedings*. doi:10.1063/1.2644554
- [45] Shionoya, S., Yen, W. M. y Yamamoto, H. (eds.) (2006) *Phosphor Handbook*. 2a ed. Boca Ratón, FL, Estados Unidos de América: CRC Press. doi: 10.1201/9781420005233.
- [46] de la Cruz Laso, C. (1996) *Fundamentos atómicos de espectroscopía*. Xalapa, Veracruz: Universidad Veracruzana.
- [47] Dieke, G. H. (1969) *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Nashville, TN: John Wiley & Sons.
- [48] McIntyre, D., Tate, J. and Manogue, C. A. (2012) *Quantum Mechanics*. Upper Saddle River, NJ: Pearson.
- [49] Henderson, B. and Imbusch, G. F. (2006) *Optical spectroscopy of inorganic solids*. London, England: Oxford University Press.
- [50] Sakurai, J. J. (1967) *Advanced Quantum Mechanics*. Upper Saddle River, NJ: Pearson.
- [51] Gaft, M., Reisfeld, R. and Panczer, G. (2010) *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Berlin, Germany: Springer.
- [52] Di Bartolo, B. and Forte, O. (2006) *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*. Edited by B. Di Bartolo and O. Forte. New York, NY: Springer. doi: 10.1007/1-4020-4789-4.
- [53] Dieke, G. H. (1969) *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Nashville, TN: John Wiley & Sons.

- [54] Di Bartolo, B. and Chen, X. (2001) *Advances in energy transfer processes: Proceedings of the 16th course of the international school of atomic and molecular spectroscopy: Erice, Sicily, Italy, 17 June-1 July, 1999*. Singapore, Singapore: World Scientific Publishing. doi: 10.1142/4792.
- [55] Shionoya, S., Yen, W. M. and Yamamoto, H. (eds.) (2006) *Phosphor Handbook*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press. doi: 10.1201/9781420005233.
- [56] Inokuti, M., & Hirayama, F. (1965). Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6), 1978–1989. doi:10.1063/1.1697063
- [57] G, U. C. (2003). Energy transfer in CaF₂doped with Ce³⁺, Eu²⁺and Mn²⁺ions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(41), 7127–7137. doi:10.1088/0953-8984/15/41/020
- [58] Ohta, N. and Robertson, A. (2005) *Colorimetry: Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell.
- [59] Malacara, D. (2011) *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications*. 2nd ed. Bellingham, WA: SPIE Press.
- [60] McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142–144. doi:10.1002/col.5080170211
- [61] Hofmann, S. (2012) *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: A user-oriented guide*. 2013th ed. New York, NY: Springer. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>.
- [62] Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2015) *Elements of X-ray diffraction*. United kingdom: Pearson.
- [63] Griffiths, P. R., De Haseth, J. A. and Winefordner, J. D. (2007) *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2nd ed. Chichester, England: Wiley-Blackwell.
- [64] Jha, A. (2016) *Inorganic glasses for photonics: Fundamentals, engineering, and applications*. Nashville, TN: John Wiley & Sons.

- [65] Sole, J., Bausa, L. and Jaque, D. (2005) An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. New York: Wiley-Interscience.
- [66] Andrade, P.H.M. et al. (2024) “Band gap analysis in MOF materials: Distinguishing direct and indirect transitions using UV–vis spectroscopy,” *Applied materials today*, 37(102094), p. 102094. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102094>.
- [67] Judd, B. R. (1962). Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(3), 750–761. doi:10.1103/physrev.127.750
- [68] Ofelt, G. S. (1962). Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3), 511–520. doi:10.1063/1.1701366
- [69] Liu, G. and Jacquier, B. (eds.) (2005) Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. 2005th ed. Berlin, Germany: Springer.
- [70] Kaminskii, A. A. (1990) Laser crystals: Their physics and properties. 2nd ed. Berlin, Germany: Springer.
- [71] Goldner, P., & Auzel, F. (1996). Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass. *Journal of Applied Physics*, 79(10), 7972–7977. doi:10.1063/1.362347
- [72] Kaminskii, A. A., & Li, L. (1974). Analysis of spectral line intensities of TR3+ ions in crystal systems. *Physica Status Solidi (a)*, 26(2), 593–598. doi:10.1002/pssa.2210260224
- [73] Aull, B., & Janssen, H. (1982). Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 18(5), 925–930. doi:10.1109/jqe.1982.1071611
- [74] Singh, S., Smith, R. G., & Van Uitert, L. G. (1974). Stimulated-emission cross section and fluorescent quantum efficiency of Nd³⁺ in yttrium aluminum garnet at room temperature. *Physical Review B*, 10(6), 2566–2572. doi:10.1103/physrevb.10.2566
- [75] Elbasha, Y. H. and Rayan, D. A. (2022) Optical Spectroscopic Analysis of CdO Doped Copper Sodium Zinc Phosphate Glass Matrix for UV Solar Cell Protection Applications. *Nonlinear Optics, Quantum Optics: Concepts in Modern Optics*.

- [76] Zhao, Y., Shen, C., Ding, L., Liu, J., Xiang, W., & Liang, X. (2020). Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED. *Optical Materials*, 107, 110046. doi:10.1016/j.optmat.2020.110046
- [77] Kim, S. H., Heo, N. H., Kim, G. H., Hong, S. B., & Seff, K. (2006). Preparation, Crystal Structure, and Thermal Stability of the Cadmium Sulfide Nanoclusters Cd₆S₄ and Cd₂Na₂S₄ in the Sodalite Cavities of Zeolite A (LTA). *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51), 25964–25974. doi:10.1021/jp063446w
- [78] Chen, X., An, Y., Chang, X., & Xiao, W. (2021). A new cadmium rare-earth oxyborate Cd₄DyO (BO₃)₃ and luminescent properties of the Cd₄Dy_{1-x}Sm_xO (BO₃)₃ (0 ≤ x ≤ 0.8) phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*, 295, 121944. doi:10.1016/j.jssc.2020.121944
- [79] Chang, J. B., Yan, P. X., & Yang, Q. (2006). Formation of borate zinc (ZnB₄O₇) nanotubes. *Journal of Crystal Growth*, 286(1), 184–187. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.004
- [80] Hensley, D. A., & Garofalini, S. H. (1994). XPS investigation of lithium borate glass and the Li/LiBO₂ interface. *Applied Surface Science*, 81(3), 331–339. doi:10.1016/0169-4332(94)90290-9
- [81] Setty, M. S., & Sinha, A. P. B. (1986). Characterization of highly conducting PbO-doped Cd₂SnO₄ thick films. *Thin Solid Films*, 144(1), 7–19. doi:10.1016/0040-6090(86)90065-9
- [82] El-Daly, A. A., Abdo, M. A., Bakr, H. A., & Sadeq, M. S. (2021). Structure, stability and optical parameters of cobalt zinc borate glasses. *Ceramics International*, 47(22), 31470–31475. doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.024
- [83] Doweidar, H., & Saddeek, Y. B. (2009). FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(6), 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.12.
- [84] Sanghi, S., Pal, I., Agarwal, A., & Aggarwal, M. P. (2011). Effect of Bi₂O₃ on spectroscopic and structural properties of Er³⁺ doped cadmium bismuth borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 94–99. doi:10.1016/j.saa.2011.07.084

- [85] Kaur, K., Singh, K. J., & Anand, V. (2016). Structural properties of Bi₂O₃–B₂O₃–SiO₂–Na₂O glasses for gamma ray shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 120, 63–72. doi:10.1016/j.radphyschem.2015.12.003
- [86] Ahammed, S., Chandra Sekhar, K., Narasimha Chary, M., & Shareefuddin, M. (2019). The role of sodium fluoride on CdO–B₂O₃ glasses doped with chromium ions. *Applied Physics A*, 125(12). doi:10.1007/s00339-019-3181-9
- [87] Alajerami, Y. S., Drabold, D. A., Mhareb, M., Subedi, K. N., Cimat, K. L. A., & Chen, G. (2020). Physical, structural, and shielding properties of cadmium bismuth borate-based glasses. *Journal of Applied Physics*, 127(17), 175102. doi:10.1063/1.5143116
- [88] Venkateswarlu, M., Swapna, K., Mahamuda, S., Rani, P. R., Kumar, J. V. S., Prasad, M. V. V. K. S., & Rao, A. S. (2021). Concentration dependent neodymium doped oxy fluoroborate glasses for 1.08 μm laser applications. *Solid State Sciences*, 113, 106543. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2021.106543
- [89] Rodríguez Chialanza, M. et al. (2022) “The non-direct band gap in borate glasses; a brief discussion on analysis methodologies and its interpretation,” *Optical materials*, 123(111890), p. 111890. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111890>.
- [90] Rani, P. R., Venkateswarlu, M., Swapna, K., Mahamuda, S., Talewar, R. A., Annapurna Devi, C. B., & Rao, A. S. (2020). NIR Photoluminescence studies of Nd³⁺-doped B₂O₃–BaF₂–PbF₂–Al₂O₃ glasses for 1.063 μm laser applications. *Journal of Luminescence*, 117701. doi:10.1016/j.jlumin.2020.117701
- [91] Algradee, M. A., Saleh, E. E., EL Sherbini, T. M., & El-Mallawany, R. (2021). Optical and gamma-ray shielding features of Nd³⁺-doped lithium-zinc-borophosphate glasses. *Optik*, 242, 167059. doi:10.1016/j.ijleo.2021.167059
- [92] Nanda, K., Berwal, N., Kundu, R. S., Punia, R., & Kishore, N. (2015). Effect of doping of Nd³⁺ ions in BaO–TeO₂–B₂O₃ glasses: A vibrational and optical study. *Journal of Molecular Structure*, 1088, 147–154. doi:10.1016/j.molstruc.2015.02.021

- [93] Mahraz, Z. A. S., Sazali, E. S., Sahar, M. R., Amran, N. U., Yaacob, S. N. S., Aziz, S. M., ... Harun, A. N. (2019). Spectroscopic investigations of near-infrared emission from Nd³⁺-doped zinc-phosphate glasses: Judd-Ofelt evaluation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.05
- [94] Ratnakaram, Y. C., Babu, S., Bharat, L. K., & Nayak, C. (2016). Fluorescence characteristics of Nd³⁺ doped multicomponent fluoro-phosphate glasses for potential solid-state laser applications. *Journal of Luminescence*, 175, 57–66. doi:10.1016/j.jlumin.2016.02.009
- [95] A.U. Ahmad, S. Hashim, S.K. Goshal, Optical traits of neodymium-doped new types of borate glasses: Judd-Ofelt analysis, *Optik*, 199, (2019), 163515. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163515>
- [96] James, J. T., Jose, J. K., Manjunatha, M., Suresh, K., & Madhu, A. (2020). Structural, luminescence and NMR studies on Nd³⁺-doped sodium–calcium-borate glasses for lasing applications. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2020.07.187
- [97] N. Deopa, A.S. Rao, M. Gupta, G. V. Prakash, Spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped Lithium Lead Alumino Borate glasses for 1.06 mm laser applications, *Opt. Mater.* 75 (2018) 127. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.047>
- [98] M. Djamal, L. Yuliantini, R. Hidayat, N. Rauf, M. Horprathum, R. Rajaramakrishna, K. Boonin, P. Yasaka, J. Kaewkhao, V. Venkatramu, S. Kothan, Spectroscopic study of Nd³⁺ ion-doped Zn-Al-Ba borate glasses for NIR emitting device applications, *Opt. Mater.* 107 (2020) 110018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110018>
- [99] K.U. Kumar, P. Babu, Ch. Basavapoornima, R. Praveena, D.S. Rani, C.K. Jayasankar, Spectroscopic properties of Nd³⁺-doped borobismuth glasses for laser applications, *Physica B* 646 (2022) 414327. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414327>
- [100] M.V. Sasi Kumar, D. Rajesh, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram, Thermal and optical properties of Nd³⁺ doped lead zinc borate glasses—Influence of alkali metal ions, *Physica B* 415 (2013) 67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.02.004>

- [101] Chanthima, N., Kaewkhao, J., Tariwong, Y., Sangwanate, N., & Sangwanate, N. W. (2017). Luminescence study and Judd-Ofelt analysis of CaO-BaO-P₂O₅ glasses doped with Nd³⁺ ions. *Materials Today: Proceedings*, 4(5), 6091–6098. doi:10.1016/j.matpr.2017.06.099
- [102] Brunckova, H., Rocha, L. A., Nassar, E. J., Moscardini, S. B., Kolev, H. (2022). Luminescence properties of neodymium, samarium, and europium niobate and tantalate thin films. *Luminescence: the journal of biological and chemical luminescence*, 37(4), pp. 642–655. doi: 10.1002/bio.4205.
- [103] Soriano-Romero, O., Espinosa-Cerón, M. Y., Carmona-Téllez, S., Lira, A., Caldiño, U., Lozada-Morales, R., & Meza-Rocha, A. N. (2021). Spectroscopic analysis of Nd³⁺-doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121085. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.121085
- [104] Espinosa-Cerón, M. Y., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Lozada-Morales, R., Meza-Rocha, A. N. (2023). Spectroscopy evaluation of Nd³⁺-activated novel CdO-V₂O₅-ZnO-B₂O₃ inverted glasses for near infrared laser applications. *Ceramics international*, 49(15), pp. 25283–25290. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.062.
- [105] Mohan, S., Thind, K. S., Sharma, G., & Gerward, L. (2008). Spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped fluoro- and chloro-borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(5), 1173–1179. doi:10.1016/j.saa.2007.10.038
- [106] Rajaramakrishna, R., Tariwong, Y., Srisittipokakun, N., Kothan, S., Kaewkhao, J. (2023). 1.06 μm emission of neodymium doped P₂O₅+Al₂O₃+Li₂O+BaO+Gd₂O₃/GdF₃ glasses for solid-state NIR applications, *Journal of luminescence*, 257(119650), p. 119650. doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119650.
- [107] Reisfeld, R. and Jorgensen, C. K. (1977) *Lasers and excited states of rare earths*. Berlin, Germany: Springer.
- [108] Lakshminarayana, G. et al., (2023), Alkali/mixed alkali oxides having Nd³⁺: B₂O₃-TeO₂-BaO-ZnO-NaF glasses: Perustration of optical and luminescence traits for O-band amplification and near-infrared lasers, *Journal of non-crystalline solids*, 619(122573), p. 122573. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122573.

- [109] Cheng, P., Zhou, Y., Zhou, M., Su, X., Zhou, Z., & Yang, G. (2017). Enhanced broadband near-infrared luminescence from Pr³⁺-doped tellurite glass with silver nanoparticles. *Optical Materials*, 73, 102–110. doi:10.1016/j.optmat.2017.07.044
- [110] Kumar, A., Ravina, Kumar, V., Deopa, N., Punia, R., Rao, A. S. (2023). Epoxy free LED devices: Physical and optical examination of praseodymium doped borate glasses for enhanced performance, *Materials Letters: X*, 19(100210), p. 100210. doi: 10.1016/j.mlblux.2023.100210.
- [111] Lenkennavar, S. K., Madhu, A., Eraiah, B., & Kokila, M. K. (2018). Optical and physical properties of sodium lead barium borate glasses doped with praseodymium ion. doi:10.1063/1.5032922
- [112] Lenkennavar, S. K., Eraiah, B., & Kokila, M. K. (2020). Optical absorption spectra, energy band gap and tailing states determination in praseodymium doped PbO-Na₂O-B₂O₃-MO (M= Ca, Ba, Sr) glasses. 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS (ICC-2019). doi:10.1063/5.0002079
- [113] Lakshminarayana, G., Baki, S. O., Lira, A., Kityk, I. V., & Mahdi, M. A. (2017). Structural, thermal, and optical absorption studies of Er³⁺, Tm³⁺, and Pr³⁺-doped borotellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 459, 150–159. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.006
- [114] Marek, Ł., & Sobczyk, M. (2018). Spectroscopic investigations of Pr³⁺ ions in Na₂O-La₂O₃-ZnO-TeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 487, 96–103. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.005
- [115] Lakshminarayana, G., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Huerta, E. F., Caldiño, U., Lira, A., ... Park, T. (2021). Pr³⁺-doped B₂O₃-Bi₂O₃-ZnO-NaF glasses comprising alkali/mixed alkali oxides for potential warm white light generation, blue laser, and E+S+C-optical bands amplification applications. *Journal of Materials Research and Technology*. doi:10.1016/j.jmrt.2021.06.037
- [116] Hegde V., Viswanath C. S. D., Chauhan N., Mahato K. K., & Kamath S. D. (2018). Photoluminescence and thermally stimulated luminescence properties of Pr³⁺-doped zinc sodium bismuth borate glasses. *Optical Materials*, 84, 268–277. doi:10.1016/j.optmat.2018.06.064

- [117] Kindrat, I.I. et al. (2022), Effect of silver co-doping on luminescence of the Pr³⁺-doped lithium tetraborate glass, *Journal of luminescence*, 241(118468), p. 118468. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118468>.
- [118] Mallur, S.B. and Babu, P.K. (2022), Optical properties of Praseodymium (Pr³⁺) doped bismuth boro-tellurite glasses containing CdSe nanoparticles, *Materials research bulletin*, 147(111651), p. 111651. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111651>.
- [119] Mariselvam, K., & Liu, J. (2021). Investigations on the luminescence and gamma ray shielding features of Pr³⁺: BLCZFB glass for orange-red laser and radiation applications. *Physica B: Condensed Matter*, 614, 413024. doi:10.1016/j.physb.2021.413024
- [120] Mahamuda S., Swapna K., Srinivasa Rao A., Sasikala T., & Rama Moorthy L. (2013). Reddish-orange emission from Pr³⁺ doped zinc aluminobismuth borate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 428, 36–42. doi:10.1016/j.physb.2013.07.010
- [121] Suthanthirakumar, P., Basavapoornima, C., & Marimuthu, K. (2017). Effect of Pr³⁺ ions concentration on the spectroscopic properties of Zinc telluro-fluoroborate glasses for laser and optical amplifier applications. *Journal of Luminescence*, 187, 392–402. doi:10.1016/j.jlumin.2017.03.052
- [122] Deopa, N., Rao, A. S., Mahamuda, S., Gupta, M., Jayasimhadri, M., Haranath, D., & Prakash, G. V. (2017). Spectroscopic studies of Pr³⁺ doped lithium lead aluminoborate glasses for visible reddish orange luminescent device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 911–921. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.020
- [123] Kathiresan, K., Suthanthirakumar, P. and Mariyappan, M. (2023). A potential red-light-emitting Pr³⁺-doped novel silicate phosphor: Judd–Ofelt analysis and photoluminescence properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(16). doi:10.1007/s10854-023-10701-6
- [124] Romero-Romo, W., Carmona-Téllez, S., Lozada-Morales, R., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Álvarez-Ramos, M. E., ... Meza-Rocha,

- A. N. (2021). Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P2O5 invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ for photonic applications. *Optical Materials*, 116, 111009. doi:10.1016/j.optmat.2021.111009
- [125] Han, X., Shen, L., Pun, E. Y. B., Ma, T., & Lin, H. (2014). Pr³⁺-doped phosphate glasses for fiber amplifiers operating at 1.38–1.53 μm of the fifth optical telecommunication window. *Optical Materials*, 36(7), 1203–1208. doi:10.1016/j.optmat.2014.02.032
- [126] Kang, X. et al. (2023). A novel blue-light excitable Pr³⁺ doped (Sr,Ba)LaMgTaO6 phosphor for plant growth lighting, *Journal of Rare Earths*, 41(5), pp. 666–672. doi: 10.1016/j.jre.2022.04.014.
- [127] Chen, J. et al. (2016). Li₂SrSiO₄:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphor with blue, red, and near-infrared emissions used for plant growth LED, *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 99(1), pp. 218–225. doi: 10.1111/jace.13952.
- [128] Taniguchi, M. and Lindsey, J. S. (2021). Absorption and fluorescence spectral database of chlorophylls and analogues, *Photochemistry and photobiology*, 97(1), pp. 136–165. doi: 10.1111/php.13319.
- [129] Zhang, R. et al. (2013) Visible and near infrared photoluminescence of Pr³⁺ doped oxy-chalcohalide glasses, *Chemical physics letters*, 568–569, pp. 80–83. doi: 10.1016/j.cplett.2013.03.018.
- [130] Sokólska, I., Gołąb, S., Bałuka, M., & Ryba-Romanowski, W. (2000). Quenching of Pr³⁺ emission in single crystals of K₅PrxLa_{1-x}Li₂F₁₀. *Journal of Luminescence*, 91(1-2), 79–86. doi:10.1016/s0022-2313(00)00205-2
- [131] Liu, C. et al. (2016), Excitation wavelength dependent luminescence of LuNbO₄:Pr³⁺—influences of intervalence charge transfer and host sensitization, *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, 120(45), pp. 26044–26053. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09806>.
- [132] Herrera, A., & Balzaretto, N. M. (2017). Effect of gold nanoparticles in broadband near-infrared emission of Pr³⁺ doped

- B2O3–PbO–Bi2O3–GeO2 glass. *Journal of Luminescence*, 181, 147–152. doi:10.1016/j.jlumin.2016.09.013
- [133] Herrera, A., Jacinto, C., Becerra, A. R., Franzen, P. L., & Balzaretto, N. M. (2016). Multichannel emission from Pr³⁺ doped heavy-metal oxide glass B2O3–PbO–GeO2–Bi2O3 for broadband signal amplification. *Journal of Luminescence*, 180, 341–347. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.019
- [134] Naresh, V., & Ham, B. S., (2016), Influence of multiphonon and cross relaxations on 3 P 0 and 1 D 2 emission levels of Pr 3+ doped borosilicate glasses for broad band signal amplification. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 321–330. doi:10.1016/j.jallcom.2015.12.246
- [135] Keiser, G. (2010) *Optical Fiber Communications*. 4th ed. New York, NY: McGraw-Hill Professional.
- [136] Donodin, A. et al. (2021), Bismuth doped fibre amplifier operating in E- and S- optical bands, *Optical materials express*, 11(1), p. 127. doi: <https://doi.org/10.1364/ome.411466>.