



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del sistema vítreo $10Al_2O_3 - (20+x)Li_2O - (70-x)B_2O_3$ activado con Er^{3+} .

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Víctor Vargas Marinero

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
15 de enero de 2025



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del sistema vítreo $10Al_2O_3 - (20+x)Li_2O - (70-x)B_2O_3$ activado con Er^{3+} .

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Víctor Vargas Marinero

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
15 de enero de 2025

Título: Síntesis y caracterización del sistema vítreo $10Al_2O_3 - (20+x)Li_2O - (70-x)B_2O_3$ activado con Er^{3+} .

Estudiante: VÍCTOR VARGAS MARINERO

COMITÉ

Dr. Rosendo L. Lozada Morales
Presidente

Dr. Antonio Méndez Blas
Secretario

Dra. Laura E. Serrano de la Rosa
Vocal

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal

Dr. Abraham N. Meza Rocha
Dr. Omar Soriano Romero
Asesor

Agradecimientos

A la comunidad LGBT+, en especial a las lesbianas, mujeres y hombres trans por ser un ejemplo de resiliencia, resistencia y fortaleza. Gracias por ser una fuente constante de inspiración, por enseñarme que la diversidad nos enriquece y que la lucha por nuestros derechos es un camino compartido.

A mis hermanas Viridiana y Esperanza, y mi hermano Silverio, por su apoyo durante este proceso, les quiero mucho y gracias por todo.

A los amigos que hice en Puebla, quienes estuvieron a mi lado a lo largo de la licenciatura, compartiendo momentos felices y otros llenos de estrés. Gracias, Jesús, Dahiana, Emmanuel, César, Gala, Milton, Francisco Benito y Daniel, por ser una parte fundamental de esta etapa.

A mis amigas de Veracruz: Rodrigo, Ethel, Bárbara, Miranda, Jareth y Zuri. Cada una de ustedes ha sido un ser bello e importante en mi vida, su bife y cariño me ha impulsado mucho. Las amo y valoro profundamente todo lo que me han aportado.

Al Dr. Omar Soriano y al Dr. Abraham Meza, ya que sin su apoyo, tiempo y conocimiento compartido, este trabajo hubiera sido un reto aún mayor. También, mi gratitud va para los compañeros de laboratorio, quienes, de una u otra manera, me motivaban y hacían más amenas las horas de trabajo.

Al jurado revisor de este trabajo, la Dra. Laura Serrano, el Dr. Rosendo L. Lozada, el Dr. Antonio Méndez y el Dr. Miller Toledo, por el tiempo que dedicaron a la revisión de mi tesis, así como por las atenciones y sugerencias que enriquecieron este trabajo. Su experiencia y orientación fueron fundamentales para mejorar y fortalecer este proyecto.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) y a la Fundación Marcos Moshinski por el apoyo recibido, lo cual fue fundamental para la realización de esta tesis.

Finalmente, gracias a Sebastián por ser un gran compañero, por todo el conocimiento, los consejos y el cariño compartido.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los sistemas vítreos de composición $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ con contenido fijo de $10\text{Al}_2\text{O}_3$, variando el contenido de Li_2O desde el 20 % hasta el 60 % y B_2O_3 desde el 70 % hasta el 30 %. El contenido de Er^{3+} se fijó en 2.0 mol %.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis óptimas para la fabricación del sistema vítreo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ dopado con Er^{3+} .
- Determinar las características generales de los vidrios, como densidad, índice de refracción y concentración iónica.
- Verificar la naturaleza amorfa de los vidrios a través de difracción de rayos X.
- Identificar los grupos funcionales presentes en el vidrio, así como sus vibraciones correspondientes mediante la espectroscopía FTIR.
- Determinar la energía de brecha prohibida directa e indirecta mediante el espectro de absorción de los vidrios.
- Localizar las transiciones electrónicas de Er^{3+} mediante el coeficiente de absorción.
- Calcular las fuerzas de oscilador experimentales, para que a través de ellas determinar los parámetros de Judd-Ofelt.
- Determinar las propiedades radiativas por medio de los parámetros de Judd-Ofelt y compararlos con los espectros de emisión.
- Medir los espectros de emisión.
- Determinar los tiempos de vida media del ion Er^{3+} y correlacionarlo con la composición de la matriz.

Índice general

| | |
|---|------------|
| Agradecimientos | v |
| Objetivos | vii |
| Introducción | xv |
| 1. Marco teórico | 1 |
| 1.1. Ondas electromagnéticas | 1 |
| 1.2. Interacción de la radiación con la materia | 1 |
| 1.2.1. Probabilidad de transición | 1 |
| 1.2.2. Absorción y emisión estimulada | 2 |
| 1.3. Técnicas de caracterización | 3 |
| 1.3.1. Difracción de Rayos X - XRD | 3 |
| 1.3.2. Espectroscopía vibracional | 4 |
| 1.3.3. Espectroscopía de absorción | 4 |
| 1.3.4. Espectroscopía de elipsometría de onda fija | 5 |
| 1.3.5. Fotoluminiscencia | 6 |
| 1.3.6. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo | 6 |
| 1.3.7. Teoría de Judd-Ofelt | 7 |
| 1.4. Sólidos amorfos | 9 |
| 1.4.1. Vidrios | 9 |
| 1.4.2. Sistema vítreo ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$) | 9 |
| 1.5. Lantánidos trivalentes | 10 |
| 1.5.1. Teoría Inokuti-Hirayama | 11 |
| 1.6. Láseres | 11 |
| 2. Desarrollo y metodología | 13 |
| 2.1. Síntesis del vidrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ | 13 |
| 2.2. Instrumentación | 14 |
| 2.2.1. Espectrómetro de Fotoluminiscencia | 14 |
| 2.2.2. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR | 14 |
| 2.2.3. Conteo de Fotones Individuales Correlacionados con el Tiempo - TCSPC | 15 |
| 3. Resultados y discusión | 17 |
| 3.1. Propiedades físicas | 17 |
| 3.2. Difracción de rayos X - XRD | 18 |
| 3.3. Espectroscopía FTIR | 18 |
| 3.4. Espectroscopía de absorción | 19 |
| 3.4.1. Análisis de Judd-Ofelt | 20 |
| 3.5. Espectroscopía de emisión | 23 |
| 3.6. Tiempos de vida | 26 |

x

ÍNDICE GENERAL

4. Conclusiones

29

Bibliografía

31

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Espectro electromagnético para diferentes longitudes de onda y su clasificación, adaptada de [12]. | 2 |
| 1.2. Ley de Bragg, adaptada de [13]. | 3 |
| 1.3. Modelo armónico y anarmónico, adaptada de [17]. | 4 |
| 1.4. Proceso de absorbanca, adaptada de [18]. | 5 |
| 1.5. Conteo de fotones individuales correlacionado con el tiempo - TCSPC, adaptada de [24]. | 7 |
| 1.6. Absorción, emisión espontánea y estimulada. | 12 |
| 1.7. Esquema básico de un láser, adaptada de [33]. | 12 |
| | |
| 2.1. Serie de vidrios sintetizados para su estudio espectroscópico. | 14 |
| 2.2. Instrumentación para el espectro de emisión, adaptada de [23]. | 14 |
| 2.3. Instrumentación para el espectro de absorción, adaptada de [23]. | 15 |
| 2.4. Arreglo de instrumentación TCSPC, adaptada de [23]. | 15 |
| | |
| 3.1. Patrón de difracción de rayos X, muestras V1-V5. | 18 |
| 3.2. Espectro FTIR, muestras V1-V5. | 19 |
| 3.3. Espectro de absorción, muestras V1-V5. | 20 |
| 3.4. Espectro de absorción, muestras V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ | 21 |
| 3.5. Metodología de Tauc para el cálculo de la brecha de energía. | 22 |
| 3.6. Espectro de emisión en la región NIR correspondiente a la transición ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} | 25 |
| 3.7. Espectro de emisión en la región NIR deconvolucionado en funciones gaussianas. | 25 |
| 3.8. Ajuste Inokuti-Hirayama para muestras V1:2.0 %Er ³⁺ -V5:2.0 %Er ³⁺ | 27 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| 2.1. Matrices V1-V5. | 13 |
| 2.2. Matrices dopadas V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ | 13 |
| 2.3. Tablas de matrices vítreas y matrices vítreas dopadas, concentraciones dadas en (mol %). | 13 |
| 3.1. Tabla de densidades, V1-V5. | 17 |
| 3.2. Tabla de densidades, V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ | 17 |
| 3.3. Brecha de energía, V1-V5. | 20 |
| 3.4. Brecha de energía, V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ | 20 |
| 3.5. Valores de $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ y $U^{(6)}$ del Er ³⁺ | 21 |
| 3.6. Fuerzas de oscilador experimental ($f_{exp} \times 10^{-6}$) y calculada ($f_{cal} \times 10^{-6}$) de los vidrios V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ . Además, se presentan los parámetros de Judd-ofelt Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm ²) correspondientes a cada muestra junto con la desviación cuadrática media del modelo (σ_{rms}). | 23 |
| 3.7. Tabla comparativa de las fuerzas de oscilador ($f_{exp} \times 10^{-6}$ y $f_{cal} \times 10^{-6}$), parámetros de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm ²) y su tendencia con otros sistemas vítreos para las transiciones hipersensibles ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ | 24 |
| 3.8. Transición de emisión (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), energía (ν , cm ⁻¹), longitud de onda (λ_{emi} , nm), intensidad de línea de dipolo eléctrico (A^{ed} , s ⁻¹) y de dipolo magnético (A^{md} , s ⁻¹), probabilidad de emisión radiativa (A_R , s ⁻¹), branching ratios (β_R) y tiempos de vida radiativos (τ_{cal} , ms) para las muestras V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ | 24 |
| 3.9. Longitud de onda de emisión (λ_p , nm), probabilidad de transición radiativa (A_R , s ⁻¹), tiempo de vida calculado (τ_{cal} , ms), índice de refracción (n), ancho de banda efectivo (Δ_{eff} , nm), sección transversal de emisión estimulada ($\sigma_{emi} \times 10^{-21}$ cm ²), ganancia de banda ancha ($\sigma_{emi} \times \Delta\lambda_{eff} \times 10^{-26}$ cm ³), ganancia óptica ($\sigma_{emi} \times \tau_{cal} \times 10^{-23}$ cm ² s) de la emisión NIR del Er ³⁺ para las muestras V1:2.0 % Er ³⁺ -V5:2.0 % Er ³⁺ en comparación con diferentes sistemas vítreos. | 26 |

Glosario

- Brecha de energía - Es el nivel de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un material.
- Fuerza de oscilador - Es la energía de acoplamiento de la excitación de un material con un campo electromagnético.
- Intensidad de línea de dipolo eléctrico - Cantidad que describe la probabilidad de transición inducida por un dipolo eléctrico.

- Intensidad de línea de dipolo magnético - Cantidad que describe la probabilidad de transición inducida por un dipolo magnético.
- Branching ratio - Es el parámetro que describe la probabilidad de que una transición suceda con respecto a las demás transiciones posibles.
- Tiempo de vida radiativo - Es el tiempo medio de vida de la transición radiativa/
- Ancho de banda efectivo - Ancho espectral (en longitud de onda) en el cual ocurre el fenómeno de absorción - emisión.
- Sección transversal de emisión estimulada - Descripción de la región activa de cierto material ante la emisión estimulada.
- Ganancia de banda ancha - Capacidad de amplificación de un material ante ciertas longitudes de onda.
- Ganancia óptica - Capacidad de aumento de intensidad de una señal que atraviesa un medio amplificador (EDFAs).

Introducción

El desarrollo tecnológico de muchos de los dispositivos electrónicos con los que contamos hoy día no podrían ser posibles sin la existencia de una amplia gama de vidrios, los cuales pueden ser implementados desde cuestiones ornamentales hasta componentes optoelectrónicos de alta eficiencia. Los vidrios son tecnológicamente relevantes ya que pueden cubrir una amplia gama de aplicaciones y mejoras tecnológicas, como el diodo emisor de luz (LED) [1] o las pantallas de cristal líquido (LCD) [2] y de plasma (PDP) [3], todo esto en función de sus propiedades materiales como su coeficiente de expansión térmico, densidad, índice de refracción, por mencionar algunas [4]. Debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, mecánicas y ópticas, los vidrios inorgánicos son relevantes y por su gran transparencia en el rango espectral ultravioleta, visible e infrarrojo, resulta aplicable en fibras ópticas [5].

Las tierras raras (REs por sus siglas en inglés) son constituidas por el grupo de los lantánidos, más el escandio e itrio. Estos elementos han tomado gran importancia debido a sus propiedades originadas de su configuración $4f^n$, responsables de emisiones con aplicaciones en tecnologías láser y de telecomunicaciones [6]. La incorporación de iones de REs en sistemas vítreos, permite modular distintas líneas espectrales de absorción y emisión en los intervalos desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. En particular, las REs en sistemas vítreos por sus características espectrales han tenido un impacto en sistemas de comunicación, lo cual ha permitido el desarrollo de fibras ópticas [7].

Una de las primeras aproximaciones del estudio de vidrios activados con REs surge en 1961 por E. Snitzer en su trabajo titulado “Acción máser óptica del Nd^{3+} en un vidrio crown de Bario” [8]. Posteriormente en 1973 se comenzaron a investigar vidrios dopados con Nd^{3+} para generar emisiones láser, estos dispositivos presentaban un gran tamaño y se destinaron a investigar la física del acoplamiento láser/plasma [5].

Entre los iones REs trivalentes, el Er^{3+} es muy popular debido a su emisión en el espectro infrarrojo cercano (NIR); su luminiscencia centrada en $1.53 \mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) coincide con la ventana de comunicación óptica de bajas pérdidas de las fibras ópticas de vidrio SiO_2 y puede ser activada con una longitud de onda comercial de 980 nm . Los amplificadores de fibra dopados con erbio (EDFAs por sus siglas en inglés) son usados en telecomunicaciones para la amplificación de banda óptica C (1.53-1,565 m) con gran ganancia y poco ruido [9]; también han demostrado reducir la necesidad de regeneración de señal y mejoras en la distancias de enlace [10].

Debido a las aplicaciones de Er^{3+} inmerso en matrices vítreas, esta investigación estudia diferentes huéspedes vítreos, variando el contenido de componente formador, para crear diferentes ambientes para los iones de Er^{3+} , con ello caracterizan sus propiedades ópticas y espectroscópicas ya que la intensidad de la emisión depende fuertemente del entorno.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Ondas electromagnéticas

La radiación electromagnética es la causante de las transiciones entre los niveles electrónicos, dando lugar a líneas espectrales características. Se sabe que una carga q , crea un campo eléctrico \vec{E} que la rodea. Si la carga q entra en movimiento, el cambio en el tiempo del campo eléctrico da lugar al campo magnético \vec{B} . Si ahora q se mueve con alguna aceleración, crea un campo electromagnético oscilante que se propaga como una onda y es la llamada radiación electromagnética. Las magnitudes de los campos eléctrico y magnético se relacionan por la expresión $E_0 = cB_0$ [11].

El producto vectorial de los mismos campos magnético y eléctrico apunta entonces en la dirección de propagación de la energía EB . Este vector proporciona el flujo de energía radiante instantáneo por unidad de superficie y tiempo tanto como su dirección y es nombrado **vector de Poynting**, ecuación (1.1). Finalmente, la densidad del flujo de energía radiante, I , es denominada **irradiancia**, ecuación (1.2) y tiene unidades de Wm^{-2} , donde $\langle S \rangle$ es el valor esperado del vector de Poynting [11].

$$\vec{S} = c^2 \epsilon_0 \vec{E} \times \vec{B} \quad (1.1)$$

$$I = \langle S \rangle = \frac{c \epsilon_0 E_x^2}{2} \quad (1.2)$$

1.2. Interacción de la radiación con la materia

1.2.1. Probabilidad de transición

La espectroscopía estudia la respuesta de la materia ante la incidencia de la radiación electromagnética por medio de la relación de intensidad contra la longitud de onda, frecuencia o respecto del tiempo. Cuando algún tipo de radiación electromagnética pasa a través de un sistema de iones, el campo electromagnético de la radiación perturba el sistema y con esa interacción puede inducir las transiciones entre estados base y estados excitados.

Sea $\hat{H}(x)$ el operador Hamiltoniano de alguna molécula que en general no depende del tiempo, se propone un hamiltoniano que describa la interacción de la molécula con la radiación electromagnética que cambia el sistema, $\hat{H}'(x, t)$, de manera que el hamiltoniano total es lo que describe la ecuación (1.3). Se resuelve la ecuación de Schrödinger como se propone en la ecuación (1.4) proponiendo una combinación lineal de los estados estacionarios del sistema sin perturbar como en la ecuación (1.5), mientras que la probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}(t)$ para excitar la molécula

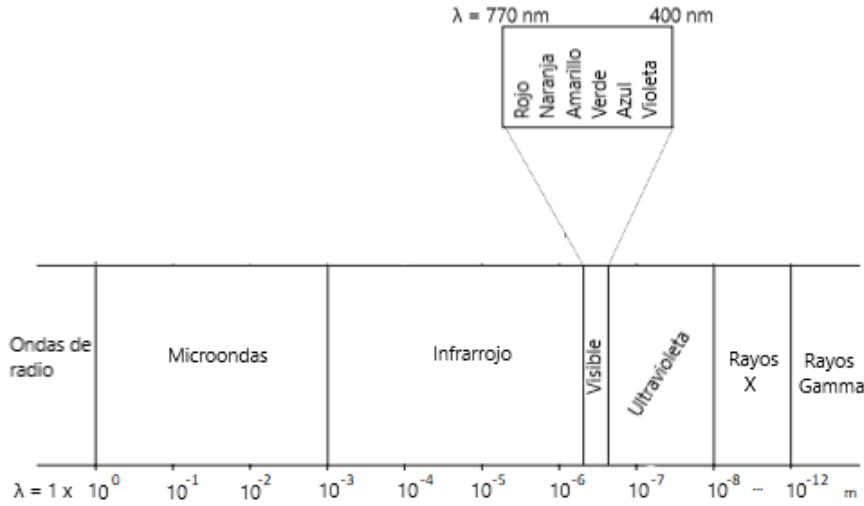


Figura 1.1: Espectro electromagnético para diferentes longitudes de onda y su clasificación, adaptada de [12].

de su estado base $\psi_n(x)$ a un estado excitado $\psi_m(x)$, donde \hbar es la constante de Planck reducida y H'_{mn} es el hamiltoniano de interacción, está dada por la ecuación (1.7) [11].

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}(x) + \hat{H}'(x, t) \tag{1.3}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x, t) \Psi(x, t) \tag{1.4}$$

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \tag{1.5}$$

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_n c_n(t) \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} E_n = \sum_n c_n(t) E_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_n c_n(t) \hat{H}(x, t) \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \tag{1.6}$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar} \left| \int_0^t H'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn} t'} dt' \right|^2 \tag{1.7}$$

1.2.2. Absorción y emisión estimulada

Para el átomo de hidrógeno en su estado fundamental, la razón de la fuerza eléctrica y la magnética es $F_E/F_B \approx 137$. El operador cuántico correspondiente a la energía potencial de interacción con un campo eléctrico es $V_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, por lo tanto el Hamiltoniano de interacción de radiación con la materia puede escribirse como [11]:

$$\hat{H}'(t) = -\mu_x E_x \cos \omega t \tag{1.8}$$

El Hamiltoniano descrito en la ecuación (1.8) considera una interacción radiación-materia en el eje x. Se puede observar que describe la interacción del momento dipolar eléctrico del sistema a estudiar con un campo eléctrico externo. Lo que nos permite estudiar las denominadas transiciones

de dipolo eléctrico. Estas transiciones tienen una probabilidad de suceder según la ecuación (1.9) [11].

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_x|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (1.9)$$

Según la ecuación (1.9), para que la transición no se considere prohibida, no debe ocurrir que $\langle m | \mu_x | n \rangle = 0$, es necesario que exista una separación de cargas con un momento dipolar bien definido; también se debe cumplir que (para el modelo de la partícula en la caja) el cambio del número cuántico es impar. Para obtener una intensidad de radiación máxima la radiación con $w = h\nu$ o $w = -h\nu$, entra en resonancia y se tiene que para transiciones de un estado n inferior a un estado m superior, $E_m - E_n = h\nu$ y para el caso inverso $E_n - E_m = h\nu$.

Un átomo o molécula excitado y expuesto a radiación electromagnética de frecuencia ν puede emitir radiación con la misma frecuencia ν bajando a un estado de menor energía, tal interacción es la **emisión estimulada** de radiación electromagnética.

1.3. Técnicas de caracterización

En esta sección, se presenta un resumen de los fundamentos teóricos involucrados en las técnicas de caracterización empleadas.

1.3.1. Difracción de Rayos X - XRD

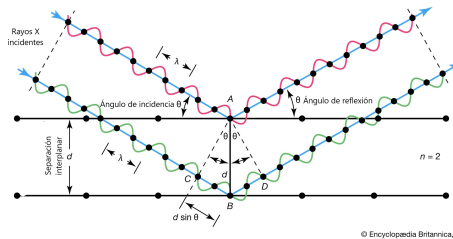


Figura 1.2: Ley de Bragg, adaptada de [13].

La técnica de difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés), sirve para caracterizar un material cristalino a través del ordenamiento de sus átomos constituyentes y brinda información sobre su periodicidad, defectos, fases, entre otros [14]. Este método de caracterización toma lugar cuando un haz de rayos X incidente se difracta desde planos paralelos de átomos. Cada plano de átomos difracta sólo una pequeña fracción de la radiación incidente y cuando los rayos procedentes de planos contiguos interfieren constructivamente es donde se observan picos de intensidad estrechos y bien centrados. Los rayos X se utilizan como la radiación óptima debido a que sus rango de longitud de onda que va de (0.01nm-10nm) es similar a la distancia interplanar en la red [15].

Para su estudio se consideran planos de una red cristalina paralelos, separados por una distancia d . La diferencia de caminos para los haces reflejados de los planos contiguos es $2d \sin \theta$, donde θ es medido desde el plano cristalino. La interferencia constructiva de la radiación de los planos contiguos ocurre cuando la diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , de tal manera que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.10)$$

Es la llamada **ley de Bragg** y es consecuencia de la periodicidad de la red [14].

1.3.2. Espectroscopía vibracional

El momento de transición μ es una cantidad física que describe la probabilidad de que ocurra una transición entre dos estados cuánticos creada por la interacción de radiación electromagnética con una molécula y su expresión es la ecuación (1.11). Para las moléculas diatómicas de un mismo átomo se cumple que el momento dipolar neto es cero debido a que no hay cambio en la electronegatividad en tal enlace; en el caso contrario, el momento dipolar neto es diferente de cero. Si ahora se considera una molécula heteronuclear diatómica, entonces el momento dipolar tiene una variación en el espacio no nula que puede ser expresada como una expansión en serie de Taylor ecuación (1.12) [16].

$$\langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle = \int \psi_n^* \mu \psi_m dx \quad (1.11)$$

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e x + \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_e x^2 + \dots \quad (1.12)$$

Ahora se aplica la ecuación (1.11) al momento de transición (1.12), entonces para que la transición ocurra no se debe anular $\langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle$, esto ocurre si se cumple la condición (1.14), recordando que ψ_n y ψ_m son eigenfunciones del mismo hamiltoniano, son ortogonales entonces cuando $v' \neq v''$ [16]:

$$\langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle = \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e \int \psi_n^* x \psi_m dx + \dots \quad \text{con} \quad \int \psi_n^* \psi_m dx = 0 \quad (1.13)$$

$$\Delta v = \pm 1 \quad (1.14)$$

El modelo armónico, a niveles energéticos más altos no se adapta ni explica todas las transiciones del espectro y por eso se tienen que tomar otras consideraciones. Las moléculas a r_s (distancia internuclear) pequeñas se adaptan al modelo armónico mientras que a grandes valores la molécula se disocia y la curva del potencial converge a una energía de disociación D_e , donde hay un continuo de los niveles mismos como se muestra en la figura 1.3.

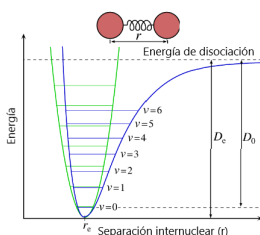


Figura 1.3: Modelo armónico y anarmónico, adaptada de [17].

Recordando la regla de selección (1.14), se observa que las transiciones donde $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ también están permitidas debido a la anarmonicidad mecánica y eléctrica pero son más débiles mientras aumenta Δv [11].

1.3.3. Espectroscopía de absorción

La espectroscopía de absorción es una técnica que mide la cantidad de radiación electromagnética que es absorbida por una muestra con respecto de una radiación incidente. La absorción de radiación electromagnética en el espectro UV-Vis-NIR de la muestra en medición, es asociada con las transiciones electrónicas que caracterizan a las moléculas del material.

Si radiación electromagnética con determinada intensidad, incide sobre una muestra, ésta puede ser: difractada, reflejada y transmitida como se muestra en la figura 1.4. Las cantidades de intensidad que fueron difractadas o reflejadas son despreciables con respecto a la intensidad transmitida; al interactuar con la muestra de prueba, parte de la radiación será absorbida y la otra se transmite, lo que permite conocer la absorbancia de un material sometido a una radiación electromagnética. La ley de Beer-Lambert dicta este proceso y se enuncia en la sección 2.2.2.

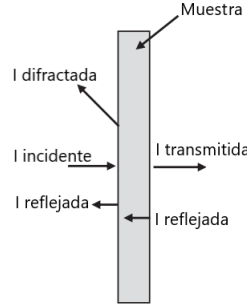


Figura 1.4: Proceso de absorción, adaptada de [18].

Los datos de espectroscopía de absorción son utilizados para ajustar los datos de experimentales de los vidrios a través de la metodología de Tauc, que consiste en una función que brinda información sobre la brecha de energía (band gap). La ecuación (1.15) es llamada ecuación de Tauc, donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente, E_g es la brecha de energía, A es una constante de proporcionalidad y n es el exponente de Tauc, que es dependiente del tipo de transición dominante [19]. El método consiste en ajustar los datos del espectro de absorción de la forma $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$, para extrapolar los datos en el rango lineal hasta intersectar con el eje $h\nu$, lo que corresponde al valor de E_g .

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1.15)$$

- $n = 1/2$ transición directa permitida,
- $n = 2$ transición indirecta permitida.

1.3.4. Espectroscopía de elipsometría de onda fija

La espectroscopía de elipsometría es una de las técnicas de caracterización que tiene como objetivo representar el cambio en la polarización de la radiación incidente al interactuar con un sistema como la razón de amplitud, Ψ , y la diferencia de fases, Δ . Estos datos son útiles para, como en este caso, calcular propiedades ópticas como el índice de refracción [20].

Cuando la luz polarizada linealmente, se refleja en una muestra, hay un posible cambio de fase para las ondas p y s, tal cambio produce una polarización elíptica. Se definen los coeficientes de reflexión total r_p y r_s como la razón de las amplitudes de la onda de salida y de entrada, para el caso de ondas p-polarizadas y s-polarizadas. Δ representa la diferencia de fases entre la onda p y la onda s antes de la reflexión como δ_1 y después de la reflexión como δ_2 . Ψ es el ángulo cuya tangente es la razón de las magnitudes de los coeficientes de reflexión total y su valor va de los 0° hasta 90° [20].

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (1.16)$$

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (1.17)$$

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1.18)$$

donde $\arg(z)$ con $z = a + ib$ denota la fase del cociente (r_p/r_s). Para la espectroscopía de elipsometría de onda fija, se mantiene constante la longitud de onda que incide sobre la muestra. A partir de los parámetros Ψ y Δ dados en las ecuaciones anteriores y con el uso de los coeficientes de fresnel, se puede determinar el índice de refracción de las muestras medidas en el elipsómetro a partir de las ecuaciones (1.19) y (1.20), donde \tilde{n}_0 y \tilde{n}_1 son los índices de refracción complejos del aire y de la muestra respectivamente, θ_0 es el ángulo de incidencia y θ_1 es el ángulo de refracción. El índice de refracción complejo medido por los parámetros del elipsómetro es calculado a través de la ecuación (1.21) [21].

$$r_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_0 - \tilde{n}_0 \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cos \theta_0 + \tilde{n}_0 \cos \theta_1} \quad (1.19)$$

$$r_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \theta_0 - \tilde{n}_1 \cos \theta_1}{\tilde{n}_0 \cos \theta_0 + \tilde{n}_1 \cos \theta_1} \quad (1.20)$$

$$\tilde{n}_1 = (n - ik) = \sqrt{\sin^2 \theta \left(1 + \tan^2 \theta \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right)} \quad (1.21)$$

1.3.5. Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva en la cual, un determinado sistema, es sujeto a cierta radiación electromagnética, lo que lleva a los electrones del sistema a excitarse hacia un nivel energético más alto debido a la absorción de la radiación; se deriva de los procesos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco o entre niveles electrónicos internos. El estado excitado al que se llega después de irradiar energía, no es estable, entonces se da el proceso inverso por lo que se libera la energía de forma radiativa (luminiscente), regresando al estado base. La fotoluminiscencia tiene dos formas principales: la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de los tiempos en los que se dan los procesos de recombinación y emisión de radiación. La vida media del fenómeno fluorescente es relativamente corta y va desde ns a μs . La fluorescencia se explica que los estados excitados singletes ($2S + 1 = 1$), el electrón del estado base se encuentra apareado con el del estado excitado, esto es, que sus espines son opuestos. Debido a ello, las transiciones al estado base son permitidas y la emisión de radiación electromagnética ocurre más rápido. En los estados excitados tripletes ($2S + 1 = 3$), el electrón del estado base se encuentra desapareado con el del estado excitado, esto es, que sus espines son iguales. Debido a ello, las transiciones al estado base están prohibidas y al electrón le tomará más tiempo regresar al estado base, describiendo el proceso fosforescente [22].

1.3.6. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo

El fenómeno fotoluminiscente proporciona información acerca de los procesos de recombinación de la muestra dopada; más específicamente, la curva tiempo de vida que presenta la fotoluminiscencia después de que la fuente de radiación es apagada. No es trivial la manera de medir estos tiempos de vida, debido a que, como se habrá notado, son muy cortos. Se necesita entonces, una manera sofisticada de obtener la curva de decaimiento para los tiempos de vida.

Se propone el Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en el Tiempo (TCSPC por sus siglas en inglés) que consiste de un láser o lámpara pulsada que cuando incide la muestra, manda una señal de comienzo al dispositivo de conteo temporal, interacciona en el interior de la muestra y la radiación de salida pasa por un monocromador que selecciona ciertas longitudes de onda que pasarán a un fotomultiplicador que envía una señal de parada al dispositivo de conteo temporal.

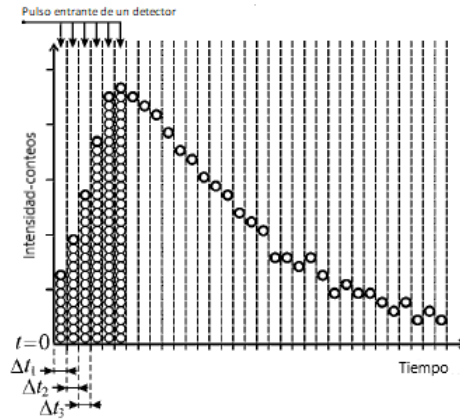


Figura 1.5: Conteo de fotones individuales correlacionado con el tiempo - TCSPC, adaptada de [24].

Una vez transcurrido ese proceso, todas las señales van hacia un analizador de microcanales que realiza un histograma de ocurrencia de pulsos en cierto intervalo de tiempo Δt como se muestra en la figura 1.5 [23].

El tiempo medio de decaimiento τ se calcula desde el punto de vista estadístico como el valor medio de una variable estocástica dada por:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (1.22)$$

1.3.7. Teoría de Judd-Ofelt

En 1962, Brian R. Judd y George S. Ofelt publicaron simultáneamente dos formulaciones independientes que aplicaban sobre el mismo campo: el estudio de los espectros de las tierras raras. En estas dos formulaciones, aunque tienen sus diferencias, el enfoque y alcance para llegar al resultado final son muy similares; por tal motivo, pasaría a conocerse como teoría de Judd-Ofelt.

Las REs presentan una configuración electrónica de la forma $[\text{Xe}]4f^n$, con la capa 4f no llena y algunas capas exteriores que protegen al ion de las perturbaciones externas o del medio, que son las que caracterizan sus líneas espectrales tan bien definidas. El huesped vítreo también juega un papel importante en el espectro medido ya que el comportamiento del ion en diferentes entornos puede ser estudiado para optimizar la ganancia óptica o la eficiencia cuántica para mejorar las características de las tecnologías en las que son aplicables. En el caso de los iones REs, cada nivel electrónico está dado por los índices $^{2S+1}L_J$, siendo S el spin total, L el momento angular orbital y el momento angular total $J = L + S$, así el estado base del Er^{3+} , $^4\text{I}_{15/2}$ es el nivel energético con número cuántico orbital $L = 6$ (I), spin total $S = 3/2$ y un momento angular total $J = 15/2$.

La teoría de Judd-Ofelt afirma que los picos de intensidad en las bandas espectrales de las transmisiones de un ion específico en un entorno pueden ser teorizadas con la información de seis parámetros ($U^{(t)}$, Ω_t donde $t = 2, 4, 6$). Los factores $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ y $U^{(6)}$ no dependen del huesped del ion dopante; $U^{(t)}$ se ha calculado para cada RE por W. T. Carnall en 1968 y son sustanciales para analizar las transiciones en los niveles electrónicos de la capa 4f de los iones estudiados [25].

Las transiciones por interacción de dipolo eléctrico son las mayormente estudiadas en esta teoría y las reglas de selección que son parte de los iones aislados están dadas por sus números cuánticos como: $\Delta l = \pm 1$; $\Delta S = 0$; $|\Delta L| \leq 2l$; $|\Delta J| \leq 2l$. La intensidad de línea entre los estados J y J' causada por las transiciones de dipolo eléctrico y de dipolo magnético están dadas por las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$S^{ed}(\psi J; \psi J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi J | U^{(t)} | \psi' J' \rangle|^2 \quad (1.23)$$

$$S^{md}(\psi J; \psi J') = \left(\frac{e^2}{4m^2 c^2} \right) \Omega_t |\langle \psi J | L + 2S | \psi' J' \rangle|^2 \quad (1.24)$$

donde $\langle \psi J | U^{(t)} | \psi' J' \rangle$ son los elementos de la matriz de dipolo eléctrico y $\langle \psi J | L + 2S | \psi' J' \rangle$ son los elementos de matriz de dipolo magnético correspondientes a la transición $\psi J \rightarrow \psi' J'$ y Ω_t son los parámetros de Judd-Ofelt de intensidad asociados a la misma transición entre estados base y excitados. La fuerza de oscilador se refiere a la fuerza de acoplamiento de una excitación material con un campo electromagnético y es calculada a partir del espectro de absorción, se encuentra a partir de la siguiente ecuación [26]:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_0 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.25)$$

La intensidad de línea es asociada teóricamente con la probabilidad de emisión espontánea, ecuación (1.26) y con el coeficiente de absorción integrado, ecuación (1.27) [27] donde N_0 es la densidad iónica, λ es el centroide de la absorción asociada y h es la constante de Planck. A la ecuación (1.27) también se le llama fuerza de oscilador calculada; en la parte experimental, los parámetros Ω_t son obtenidos a partir de la espectroscopía de absorción, como parte de un cálculo de las secciones transversales, σ , de las transiciones en el espectro. La ecuación (1.26) indica la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, por su parte la ecuación (1.27) es la fuerza de oscilador teórica; la ecuación (1.28) es el tiempo de vida radiativo, mientras que la eficiencia cuántica es la dada por la ecuación (1.29).

$$A_R(\psi J; \psi' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3h(2J+1)} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S^{ED}(\psi J; \psi J') + n^3 S^{MD}(\psi J; \psi J') \right) \quad (1.26)$$

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc \nu}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi J | U^{(t)} | \psi' J' \rangle|^2 \quad (1.27)$$

$$\tau_{cal} = \frac{1}{\sum_{\psi' J'} A(\psi J \rightarrow \psi' J')} \quad (1.28)$$

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \quad (1.29)$$

Las razón de ramificación (branching ratio), β_R , muestra la probabilidad de que ocurra una transición específica con respecto a la probabilidad total de las transiciones posibles, ecuación (1.30).

El espectro de emisión puede ser analizado cualitativamente para determinar algunos parámetros espectroscópicos tales como el ancho de banda efectivo, Δ_{eff} , que resulta de la razón del área de la emisión por la intensidad del pico más alto, así como la sección transversal de la emisión estimulada, σ_{emi} , a través de la siguiente ecuación. λ_p es la longitud de onda del pico más alto, n el índice de refracción, c la velocidad de la luz en el vacío y A_R es la probabilidad de transición radiativa.

$$\beta_R = \frac{A(\psi J \rightarrow \psi' J')}{\sum_{\psi' J'} A(\psi J \rightarrow \psi' J')} \quad (1.30)$$

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta_{eff}} A_R \quad (1.31)$$

1.4. Sólidos amorfos

Para entender un sólido amorfo es necesario entender un sólido cristalino como se mencionó en la sección 1.3.1. Un cristal es un material sólido que presenta una estructura periódica o, mejor dicho, un arreglo de átomos en el espacio que se repite periódicamente a través de la llamada red cristalina, unidos por fuerzas interatómicas. Por el contrario, un sólido amorfo es aquel que no presenta una estructura cristalina a largo alcance.

1.4.1. Vidrios

La formación de una estructura desordenada para que se produzca el estado vítreo consiste en lo que describe Jones a continuación “*Un vidrio... es un material formado enfriando desde el estado líquido normal (fundido), que no muestra ningún cambio discontinuo... a ninguna temperatura, sino que se ha vuelto más o menos rígido a través de un aumento progresivo de su viscosidad*” [28]. El aumento progresivo en la viscosidad, causa que las moléculas del medio no puedan reordenarse, lo que produce el estado vítreo, también quedan constituidos por microfases vítreas, conocido como separación de fases. Con la difracción de rayos X, como se menciona en la sección 1.3.1, se puede determinar la estructura cristalina ya que cumple con periodicidad de red que a ciertos ángulos permite la interferencia constructiva de los rayos difractados, generando picos bien definidos. Mientras tanto, para los vidrios no se cumple que los resultados presenten picos definidos, más bien, se presentan bandas difusas debido al desordenamiento mismo de la red vítrea donde en el caso de los amplificadores de fibra óptica dopados con erbio (EDFAs) es útil debido a la ganancia para cubrir varias longitudes de onda.

Cada uno de los materiales constituyentes de la mezcla a sintetizar, es clasificado dependiendo de las características que ha presentado en distintos sistemas [29]. Se pueden mencionar los formadores vítreos como el sílice (SiO_2) o el borato (B_2O_3), que crean enlaces fuertes entre sí y forman las características principales de estructura. Los materiales modificadores vítreos como la alúmina (Al_2O_3), alteran las propiedades intrínsecas del vidrio, tales como el punto de fusión, viscosidad y resistencia; pueden romper algunos enlaces de la red, afectando sus propiedades físicas y químicas. Los materiales fundentes vítreos como el óxido de litio (Li_2O) o la alúmina también, favorecen la formación del retículo vítreo al bajar el punto de fusión y reducir el tiempo de horneado facilitando así la síntesis [29].

1.4.2. Sistema vítreo (Al_2O_3 - Li_2O - B_2O_3)

Como se mencionó anteriormente, los materiales con los que se preparan las muestras vítreas, se pueden dividir en tres grupos: formadores, modificadores y fundentes. Un vidrio se dice que está compuesto mayoritariamente por una parte formadora con respecto a la modificadora y estabilizante. Por otro lado, existen los **vidrios invertidos** cuya composición consta más de la parte modificadora y fundente que de la formadora, de ahí el nombre.

Los sistemas vítreos sobre los que se centra el presente trabajo, son los constituidos por óxido de boro (B_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de litio (Li_2O). Se puede notar que todos los reactivos son de tipo óxido, que dentro de los vidrios son los más utilizados ya que poseen la aptitud de formar vidrios por sí solos, como el B_2O_3 , o bien mezclados con alcalinos, alcalinotérreos y el Al_2O_3 [29]. Cabe aclarar que se ha nombrado el sistema Al_2O_3 - Li_2O - B_2O_3 como V1-V5.

B_2O_3 - Óxido de Boro

El óxido de boro se utiliza como vitrificante y es de gran importancia después del sílice ya que tiene efectos favorables en la elaboración de un material vítreo; favorece la fusión, disminuye la tensión superficial y la viscosidad. El B_2O_3 como vitrificante muestra, en presencia de iones alcalinos, un fortalecimiento progresivo de la red hasta que en algún punto se vuelve a debilitar y este comportamiento es conocido como la anomalía bórica que es consecuencia del cambio progresivo de

las coordinaciones triangulares $[\text{BO}_3]$ a coordinaciones tetraédricas $[\text{BO}_4]$ con mayor rigidez [29]. Tal fenómeno se da mientras los iones boro dispongan de oxígenos no puente que forman con ellos las coordinaciones BO_4 que fortalecen la estructura.

Li_2O - Óxido de Litio

El óxido de litio en el sistema se utiliza como fundente, como su nombre lo dice, ayuda al sistema a bajar su temperatura de fusión facilitando el proceso de síntesis. Otro de los efectos favorables del óxido de litio es que disminuye el coeficiente de dilatación térmica y mejora la resistencia hidrolítica de los vidrios [29].

Al_2O_3 - Óxido de Aluminio

El ion del óxido de aluminio actúa como modificador de red cuando está en coordinación octaédrica pero también puede tener propiedades como formador de red en coordinaciones tetraédricas. Ayuda al mejoramiento de la resistencia ante un choque térmico, aumenta la viscosidad del vidrio, eleva la tensión superficial y disminuye el coeficiente de dilatación térmica.

Se proponen diferentes matrices con distintos porcentajes tanto de Li_2O y B_2O_3 dadas por la relación $10\text{Al}_2\text{O}_3 - (20+x)\text{Li}_2\text{O} - (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20, 30, 40$). Las matrices invertidas del trabajo se basan en aquellas que presentan contenidos minoritarios de B_2O_3 ($<50\text{mol}\%$)

1.5. Lantánidos trivalentes

Los iones de lantánidos sobresalen por tener similar estructura electrónica con electrones en la capa 4f, lo cual resulta atractivo para aplicaciones que involucran transiciones entre estados con una configuración electrónica $4f^n$, que al ser añadidos en huéspedes vítreos transparentes, muestran propiedades ópticas y eléctricas interesantes [22]. Debido a que los orbitales f están blindados por los orbitales 5s y 5p, las transiciones están bien localizadas y son angostas. El blindaje ocasiona que la posición de las transiciones no dependa de la matriz donde se aloja.

Las tierras raras tienen muy marcados sus espectros de emisión, una de la otra, cubriendo un amplio rango del espectro electromagnético, desde el UV hasta el IR y cuando la absorción o emisión da paso, la matriz vítrea juega un papel importante ya que el medio huésped interactúa con el lantánido de dopaje y estos a su vez, con la radiación electromagnética entrante.

Su importancia se ha extendido hacia varios aspectos como en telecomunicaciones, análisis biomédicos, láseres, imanes superpotentes y en agricultura también. Los sistemas vítreos dopados con tierras raras han ganado más terreno con el paso de los años y se seguirán empleando en el futuro para estudiar sus propiedades en distintos campos, con lo que se podría tener tecnologías todavía más sofisticadas.

Er^{3+} - Erblio (III)

El Erblio (Er^{3+}) es el elemento con el número atómico 68 en la tabla periódica y pertenece al grupo de los lantánidos. El ion Erblio, al tener una valencia 3+, comparte configuración electrónica de la forma: $[\text{Xe}]4f^{11}$ y entre los iones de REs que existen, el erbio gana importancia debido a sus características como su capacidad calorífica o su semiconductividad [30].

Las transiciones de estados excitados que presenta el ion Er^{3+} en las regiones espectrales del visible hasta el infrarrojo, muestran buena eficiencia cuántica y es bastante estudiada la emisión por transición resonante ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ya que, al estar centrada alrededor de $\lambda = 1.54\mu\text{m}$, es compatible con el rango usado en telecomunicaciones y se aplica en los Amplificadores de Fibra Óptica Dopados con Erblio (EDFAs por sus siglas en inglés). De esta forma, caracterizar una matriz vítrea dopada con erbio, puede dar paso a mejorar sus aplicaciones. Adicionalmente, bajo ciertas condiciones es posible lograr emisiones up-conversion, las cuales producen emisiones los niveles

$^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ (verde) y $^4\text{F}_{9/2}$ (roja) a partir de la conversión de dos fotones infrarrojos, por lo general 980 nm.

1.5.1. Teoría Inokuti-Hirayama

El modelo de Inokuti-Hirayama permite estudiar los procesos de recombinación no radiativos entre una molécula donadora de energía hacia otra molécula aceptora de energía; éste debe cumplir con una superposición en el espectro de emisión del donador y el de absorción del aceptor [31].

M. Inokuti y F. Hirayama consideran una distribución aleatoria de donadores y aceptores en el entorno dopado, cuyas distancias donador-aceptor varían en el espacio. Su trabajo consiste en calcular teóricamente las curvas de decaimiento en la luminiscencia, a través de un desarrollo multipolar, en función de la concentración del aceptor. Las generalidades de su formulación teórica se enuncian a continuación:

1. El movimiento traslacional browniano es considerado lento, así la transferencia de energía se da en una distancia aceptor-donador definida.
2. La razón constante para la transferencia de energía es independiente de la orientación molecular.
3. La transferencia de energía solo ocurre de donador a aceptor, sin considerar la interacción donador-donador.

Considerando una molécula donadora de energía rodeada por N_A moléculas aceptoras de energía, la probabilidad $\rho(t)$ de que un único donador excitado en un tiempo $t = 0$ permanezca en ese estado al transcurrir un tiempo t disminuye exponencialmente, es la llamada función de decaimiento de la luminiscencia del donador y está dada por la ecuación:

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp[-tn(r)] r^2 dr \right\}^{N_A} \quad (1.32)$$

donde r es la distancia donador-aceptor y $n(r)$ es la tasa constante de transferencia de energía a una distancia r . En el modelo multipolar, $n(r)$ es inversamente proporcional a una potencia inversa de la distancia con $n(r) = (R_c/R)^s/\tau_0$, donde R_c es el radio crítico de interacción; los valores s cubren los casos dipolo-dipolo ($s = 6$), dipolo-cuadrupolo ($s = 8$) y cuadrupolo-cuadrupolo ($s = 10$). Al aplicar $n(r)$ en la ecuación (3.1) y representarlo en términos de la concentración del aceptor c y la concentración crítica de transferencia c_0 , tenemos [31]:

$$\rho(t) = \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right] \quad (1.33)$$

$\Gamma(x)$ es la conocida función gamma. La eficiencia de la transferencia de energía es simplemente $\eta = 1 - \tau_1/\tau_0$. De acuerdo con el modelo de Inokuti-Hirayama, $I(t)$ denota la intensidad de emisión luminiscente e introduce un parámetro Q de transferencia de energía como [32]:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - Q \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right] \quad \text{donde} \quad Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) N_0 R_c^3 \quad (1.34)$$

1.6. Láseres

Un láser es un dispositivo que, a través de la emisión estimulada de radiación electromagnética incidente, logra crear un haz de radiación coherente y amplificado, sus siglas en inglés significan

amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. El láser logra aumentar la intensidad de la radiación electromagnética estimulada, lo que promueve direccionalidad, cromaticidad y coherencia.

En la absorción, la radiación incide sobre un átomo, promueve que éste se excite y termine en un estado de mayor energía; cuando regresa al estado inferior se considera emisión espontánea; si la radiación incide sobre un átomo en estado excitado, el sistema emitirá dos fotones de misma frecuencia, fase y longitud de onda, como se mencionó en la sección anterior.

Si se requiere aumentar la ganancia en la intensidad, se puede hacer que la radiación pase más veces a través del medio activo en la cavidad resonante considerando dos espejos en el sistema donde la radiación se refleje en ellos y el de salida se hace parcialmente transmisor para dejar salir parte de la radiación amplificada en forma un haz de luz láser.

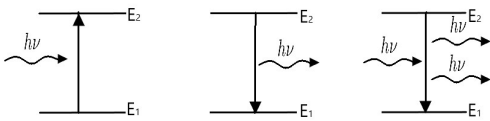


Figura 1.6: Absorción, emisión espontánea y estimulada.

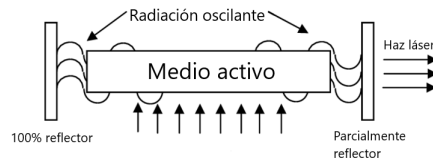


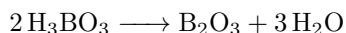
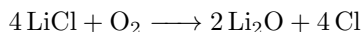
Figura 1.7: Esquema básico de un láser, adaptada de [33].

Capítulo 2

Desarrollo y metodología

2.1. Síntesis del vidrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

La síntesis de la matriz vítrea es el primer paso para el desarrollo experimental, ya que permite saber, *a grosso modo*, las características principales de los constituyentes del vidrio. La matriz vítrea tiene tres componentes, que son: óxido de boro (B_2O_3), óxido de litio (Li_2O) y óxido de aluminio (Al_2O_3 , 99.5 % marca Sigma-Aldrich). De los tres componentes, el B_2O_3 y el Li_2O son obtenidos a partir del ácido bórico (H_3BO_3 , 99.5 % marca Sigma-Aldrich) y el cloruro de litio (LiCl , 99.9 % marca J. T. Baker) respectivamente y como resultado de las reacciones:



Se sintetizaron dos series de muestras vítreas con distintas composiciones: la primera serie es la llamada V1-V5, en la cual se pueden identificar las matrices vítreas sin impurezas añadidas, cambiando en ellas las concentraciones porcentuales de óxido de litio y óxido de boro con la relación $10\text{Al}_2\text{O}_3 - (20+x)\text{Li}_2\text{O} - (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20, 30, 40$) la segunda serie es la que toma en consideración impurezas de Er^{3+} en las matrices, manteniendo fijo el contenido de Er^{3+} en 2.0 mol %.

Una vez realizados los cálculos de gramaje para las concentraciones de cada constituyente, se pesan en una báscula precisa y se homogenizan los reactivos que posteriormente se depositan en una copela de cerámica apta para el proceso de fundido en un horno especial a 1000° durante 1 hora. Una vez que se cumple el tiempo de fundido, se procede a verter la mezcla en moldes en los que se vitrifica de manera rápida.

| Muestra | Al_2O_3 | Li_2O | B_2O_3 |
|---------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| V1 | 10 | 20 | 70 |
| V2 | 10 | 30 | 60 |
| V3 | 10 | 40 | 50 |
| V4 | 10 | 50 | 40 |
| V5 | 10 | 60 | 30 |

Tabla 2.1: Matrices V1-V5.

| Muestra | Al_2O_3 | Li_2O | B_2O_3 | $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| V1:2.0 % Er^{3+} | 10 | 2 | 70 | 2 |
| V2:2.0 % Er^{3+} | 10 | 30 | 60 | 2 |
| V3:2.0 % Er^{3+} | 10 | 40 | 50 | 2 |
| V4:2.0 % Er^{3+} | 10 | 50 | 40 | 2 |
| V5:2.0 % Er^{3+} | 10 | 60 | 30 | 2 |

Tabla 2.2: Matrices dopadas V1:2.0 % Er^{3+} -V5:2.0 % Er^{3+} .

Tabla 2.3: Tablas de matrices vítreas y matrices vítreas dopadas, concentraciones dadas en (mol %).

Imágenes de las muestras obtenidas se despliegan en la figura 2.1. Se aprecia que las muestras son transparentes y adquieren una tonalidad rosada con la incorporación de Er^{3+} .

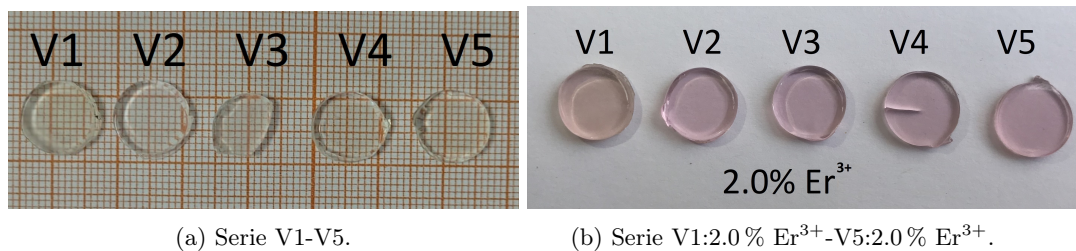


Figura 2.1: Serie de vidrios sintetizados para su estudio espectroscópico.

2.2. Instrumentación

En este capítulo se muestran los distintos instrumentos de medición que se han utilizado para caracterizar la muestra vítrea con dopaje y se explica el proceso de síntesis con sus respectivos datos técnicos, tanto como los resultados vitrificados obtenidos.

2.2.1. Espectrómetro de Fotoluminiscencia

El espectrómetro de fotoluminiscencia FLS 1000, de la marca Edinburgh Instruments se emplea para la obtención de los espectros de emisión, que nos dice cuál es la intensidad de emisión en una muestra con respecto de una longitud de onda de excitación constante, que como se sabe, es una de las formas de caracterizar las transiciones de lantánidos en los materiales huéspedes debido al proceso de foto-excitación.

El instrumento envía una radiación electromagnética con una determinada longitud de onda que interactúa con la muestra, tal longitud de onda es la llamada λ_{exc} (longitud de onda de excitación), que es característica al material de interés. Después con un monocromador, se analizan los conteos a diferentes longitudes de onda alrededor de la transición particular, en este caso ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. De manera sencilla se ejemplifica en la siguiente figura:

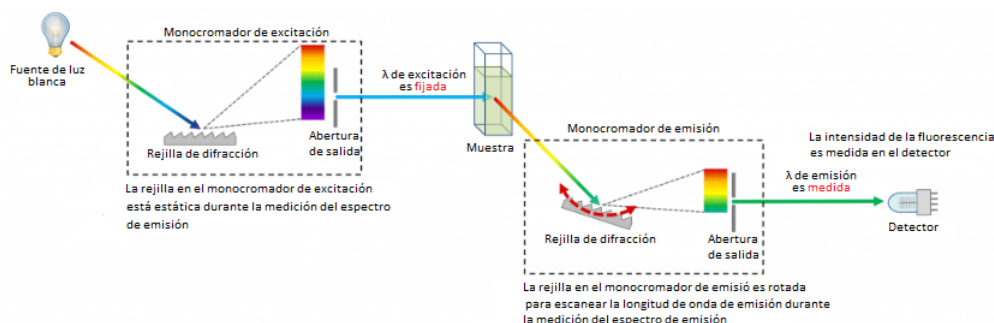


Figura 2.2: Instrumentación para el espectro de emisión, adaptada de [23].

2.2.2. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR

Un espectrofotómetro Cary 5000 de alto rendimiento es usado para medir el espectro de absorción de las muestras, de la marca Agilent technologies, que cubre el rango desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR). Este instrumento de medición en particular es de uso relevante en petroquímica, agricultura, biotecnología y ciencia de materiales [34]. Es una técnica analítica y sofisticada que puede determinar la absorbancia como característica óptica, además de ser una de las tantas técnicas para caracterizar un material. El material es irradiado con luz

monocromada en un rango que puede ir desde los 175nm hasta los 3300nm y de la cantidad de luz transmitida a la muestra, el instrumento mide la cantidad que se transmite después de que interacciona con el material. La instrumentación para medir el espectro de absorción se refleja en la figura 2.3.

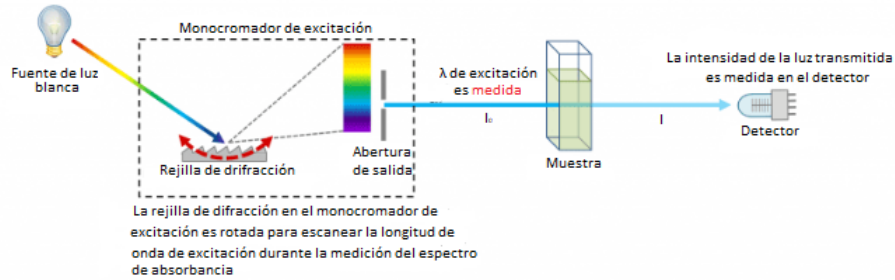


Figura 2.3: Instrumentación para el espectro de absorción, adaptada de [23].

Algo importante es que la transmitancia se mide como la razón entre la luz transmitida y la luz reflejada, esto es que $T = I/I_0$ y a través de una relación logarítmica, se puede obtener la absorbancia, A , de tal medición aplicando:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.1)$$

2.2.3. Conteo de Fotones Individuales Correlacionados con el Tiempo - TCSPC

A través de la técnica TCSPC, se es capaz de medir los tiempos de vida media de la fotoluminiscencia emitida por la muestra como una función de decaimiento de la cantidad de luminiscencia medida en el tiempo.

El método TCSPC, por medio de un arreglo de un láser pulsado y una muestra con la cual interactuar, puede generar con ayuda de un fotodetector la generación de un histograma que reproduce con gran fidelidad la curva de decaimiento que presenta el medio fluorescente.

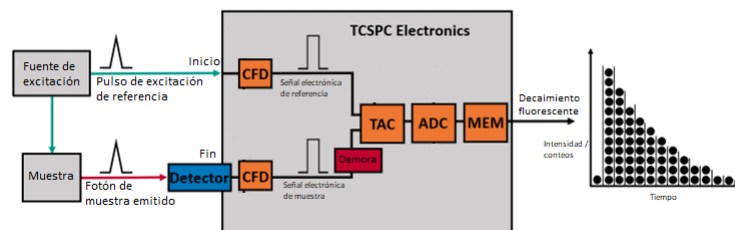


Figura 2.4: Arreglo de instrumentación TCSPC, adaptada de [23].

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización experimental y descritas en el capítulo 2. A partir de los estudios obtenidos se determinarán las propiedades físicas básicas, se demostrará el régimen amorfo de las muestras así como su estructura a corto alcance. Particularmente, se determinarán las propiedades fotoluminiscentes del ion Er^{3+} en función de la composición química y estructural del sistema vítreo $10\text{Al}_2\text{O}_3 - (20+x)\text{Li}_2\text{O} - (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20, 30, 40$) activado con Er^{3+} .

3.1. Propiedades físicas

Una de las propiedades físicas de gran importancia para la caracterización de un material es la densidad ρ . Para medir las densidades de las muestras obtenidas se hace uso del principio de Arquímedes, ecuación (3.1) [35]. En esta técnica las muestras vítreas son pesadas antes y mientras están sumergidas en un líquido de inmersión, en nuestro caso se ha elegido el xileno debido a su baja densidad $\rho_L = 0.865 \text{ g/cm}^3$. Bajo la técnica de elipsometría de onda fija con un elipsómetro Gaertner ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) se determinan los índices de refracción, n , para las muestras V1-V5, los cuales se muestran en la tabla 3.1 asociados con su correspondiente densidad.

$$\rho = \rho_L \frac{W}{W - W_s} \quad (3.1)$$

| Muestra | ρ | n |
|---------|--------|------|
| V1 | 2.05 | 1.37 |
| V2 | 2.11 | 1.39 |
| V3 | 2.17 | 1.41 |
| V4 | 2.22 | 1.46 |
| V5 | 2.24 | 1.47 |

Tabla 3.1: Tabla de densidades, V1-V5.

| Muestra | ρ | N_0 |
|---------------------------|--------|-----------------------|
| V1:2.0 % Er^{3+} | 2.18 | 4.05×10^{20} |
| V2:2.0 % Er^{3+} | 2.27 | 4.49×10^{20} |
| V3:2.0 % Er^{3+} | 2.31 | 4.87×10^{20} |
| V4:2.0 % Er^{3+} | 2.36 | 5.36×10^{20} |
| V5:2.0 % Er^{3+} | 2.52 | 6.19×10^{20} |

Tabla 3.2: Tabla de densidades, V1:2.0 % Er^{3+} -V5:2.0 % Er^{3+} .

En la ecuación (3.1) W es el peso de la muestra y W_s es el peso de la muestra suspendida en el líquido de referencia. En la tabla 3.2 se despliega la densidad iónica del Er^{3+} en las muestras dopadas, en unidades de ion/cm^3 calculada experimentalmente a partir de su densidad, peso y cantidad de moléculas de Er^{3+} presentes en la matriz. Otra propiedad física de importancia es el índice de refracción que relaciona el comportamiento de la luz viajando a través de un medio con respecto al vacío. Un material vítreo con mayor densidad respecto a otros tiende a presentar un

índice de refracción proporcional a tal aumento debido a que la interacción de la radiación electromagnética induce un mayor número de dipolos eléctricos, lo cual puede retrasar la propagación de la luz en el material [36].

Se puede observar que los valores de la densidad se incrementan de 2.05 a 2.24 g/cm^3 para las muestras V1-V5, lo cual es directamente proporcional al cambio del Li_2O respecto al B_2O_3 . Este comportamiento puede asociarse al incremento de oxígenos puente como consecuencia del incremento de Li_2O compactando el retículo vítreo aumentando así la densidad [37].

También se observa que para las muestras dopadas con Er^{3+} , siguen la misma tendencia en términos de la composición química, con valores de 2.18 hasta 2.52 g/cm^3 , lo cual conduce a un incremento del 8%, respecto a las muestras sin contenido de Er^{3+} . Este último comportamiento se asocia a la incorporación de Er^{3+} por exceso, el cual es más pesado que los constituyentes de la matriz vítrea. A partir de los valores de la densidad, V1:2.0% Er^{3+} -V5:2.0% Er^{3+} , se determina la concentración iónica de Er^{3+} con valores desde 4.05×10^{20} - 6.19×10^{20} ion/cm^3 .

3.2. Difracción de rayos X - XRD

En la figura 3.1 se despliegan los patrones de difracción de rayos X de los vidrios base V1-V5. En todos los casos se aprecian dos bandas anchas alrededor de 30° y 60° , las cuales están asociadas a orden a corto alcance y a la formación de dos retículos vítreos.

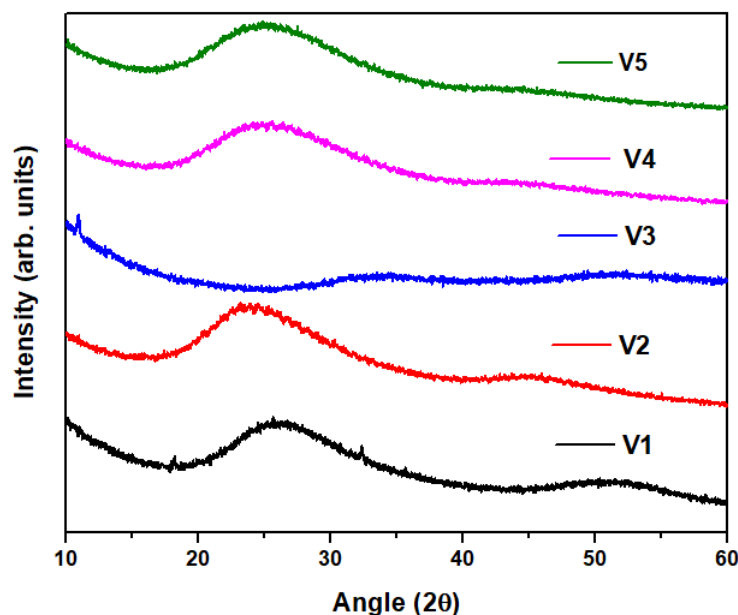


Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X, muestras V1-V5.

3.3. Espectroscopía FTIR

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier es medido con un espectrómetro Bruker Vector 22 y midiendo desde 600 nm a los 1750 cm^{-1} ; en la figura 3.2 se muestran los datos obtenidos en longitud de onda vs absorbancia (A) calculados de la forma $A = 2 - \log(T\%)$, donde T% es la transmitancia en porcentaje [38]. Se pueden observar distintas bandas atribuidas a grupos funcionales pertenecientes a una red de borato, la primera banda que va de los 600 cm^{-1} hasta los 800 cm^{-1} se asocia a la vibración B-O-B de los grupos funcionales de borato presentes en el

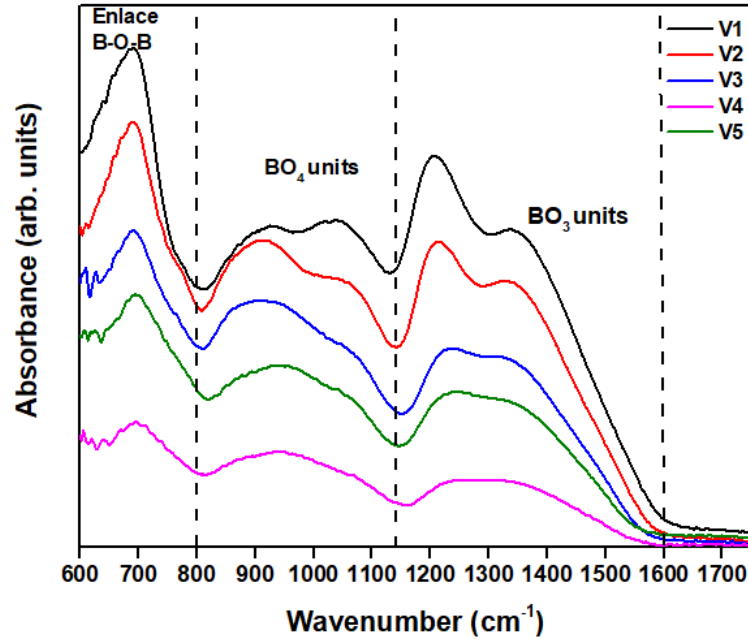


Figura 3.2: Espectro FTIR, muestras V1-V5.

retículo vítreo; la segunda banda presente desde los 800 cm^{-1} a los 1145 cm^{-1} es característica del enlace B-O de las unidades tetraédricas BO_4 y la tercera banda presente desde los 1150 cm^{-1} hasta los 1700 cm^{-1} es la que muestra el estiramiento asimétrico del enlace B-O en las unidades triédricas BO_3 , como lo reportan varios autores [39].

Se observa que la absorbancia relacionada a los grupos BO_3 se atenúa conforme se incrementa el contenido relativo de Li_2O , lo cual puede asociarse a una conversión de unidades BO_3 por unidades BO_4 , lo cual en forma global conduce a una reducción de la densidad de modos fonónicos de alta energía [40].

3.4. Espectroscopía de absorción

El espectro de absorción en el rango de $300\text{-}1650\text{ nm}$ despliega 11 bandas centradas en $\lambda_{emi} = 1515, 977, 803, 655, 544, 522, 488, 449, 407, 379, 365\text{ nm}$ relacionadas a transiciones electrónicas del estado base $^4\text{I}_{15/2}$ a los niveles $^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{G}_{9/2} + ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}$ y $^4\text{G}_{9/2}$ relacionadas al ion Er^{3+} . Es evidente de la figura 3.4 que las bandas de absorción de las transiciones $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ son las que presentan un mayor coeficiente de absorción respecto a las demás transiciones ya que experimentalmente han demostrado ser sensibles al entorno vítreo y a la concentración iónica N_0 . Las transiciones hipersensibles del Er^{3+} son gobernadas por las reglas de selección $\Delta J \leq 2, \Delta L \leq 2$ y $\Delta S = 0$ [41].

La figura 3.3 muestra el espectro de absorción para las muestras V1-V5 y se puede observar que para todas las muestras el borde de absorción se encuentra alrededor de los 375 nm . Para evaluar la transparencia de los vidrios bajo estudio, se grafica el comportamiento de $(\text{abs} \times h\nu)^2$ y $(\text{abs} \times h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$, como se ilustra en la figura 3.5 para la muestra V1. En todos los casos se aprecia una alta transparencia, la cual conduce a valores de $3.56\text{-}3.52\text{ eV}$ y $2.62\text{-}3.26\text{ eV}$ para las transiciones directas e indirectas, respectivamente. Se observa que los valores de la brecha de energía directa E_g^i para todas las muestras se mantienen en el rango de valores para las muestras V1-V5 siendo la muestra V2 la que presenta un mayor valor comparablemente, mientras que para

| Muestra | E_g^d | E_g^i |
|---------|---------|---------|
| V1 | 3.56 | 2.62 |
| V2 | 3.85 | 3.13 |
| V3 | 3.51 | 3.24 |
| V4 | 3.52 | 3.27 |
| V5 | 3.52 | 3.26 |

Tabla 3.3: Brecha de energía, V1-V5.

| Muestra | E_g^d | E_g^i |
|---------------------------|---------|---------|
| V1:2.0 % Er ³⁺ | 3.45 | 3.01 |
| V2:2.0 % Er ³⁺ | 3.76 | 3.28 |
| V3:2.0 % Er ³⁺ | 3.69 | 3.32 |
| V4:2.0 % Er ³⁺ | 3.63 | 3.29 |
| V5:2.0 % Er ³⁺ | 3.60 | 3.29 |

Tabla 3.4: Brecha de energía, V1:2.0 % Er³⁺-V5:2.0 % Er³⁺.

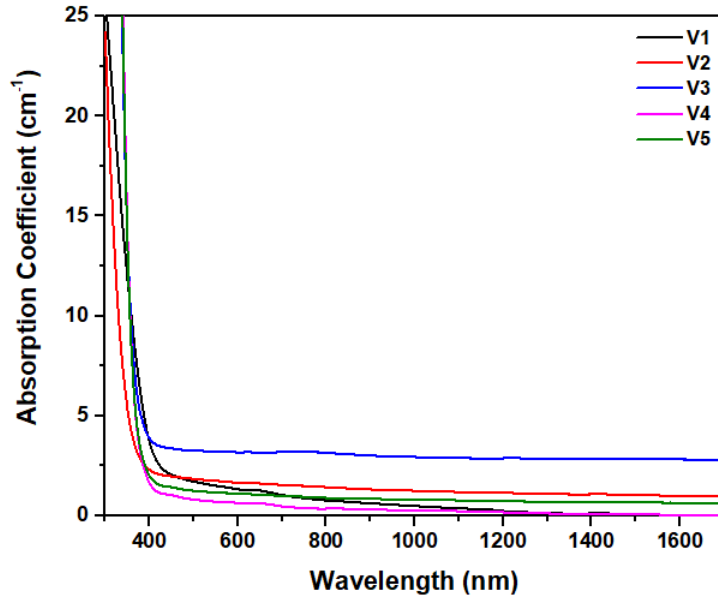


Figura 3.3: Espectro de absorción, muestras V1-V5.

la brecha de energía indirecta es notorio que la muestra V1 es la que presenta un menor valor. Adicionalmente, se calculan los valores de brecha de energía directa e indirecta y de las dos tablas se nota que al añadir Er³⁺, la brecha de energía directa disminuye para las muestras V1:2.0 % Er³⁺ y V2:2.0 % Er³⁺ pero aumenta para las muestras V3:2.0 % Er³⁺, V4:2.0 % Er³⁺ y V5:2.0 % Er³⁺.

El software Origin [42] es usado para analizar las secciones transversales, así como los centros de las transiciones dadas con el arreglo propuesto. Para calcular el coeficiente de absorción se utiliza la fórmula $\alpha(\lambda) = \frac{2.303Abs}{A}$, donde Abs es la absorbancia y A es el ancho de las muestras [9].

3.4.1. Análisis de Judd-Ofelt

Los elementos matriciales de $U^{(t)}$, abordados en la sección 1.3.7, son calculados por W. T. Carnall en 1968 [25] y tienen un papel fundamental en el análisis de la teoría de Judd-Ofelt. $U^{(t)}$ se calcula para cada tierra rara y sus entradas se muestran en la tabla 3.5.

Partiendo del análisis de las secciones transversales y del coeficiente de absorción correspondiente a las transiciones que presenta el Er³⁺ en el medio vítreo, se procede al cómputo de las fuerzas de oscilador experimentales y calculadas por la ecuación (1.25) y (1.27); los resultados se muestran en la tabla 3.6. Las fuerzas de oscilador calculadas, ecuación (1.27), también se calculan para las muestras V1:2.0 % Er³⁺-V5:2.0 % Er³⁺ tomando en cuenta la matriz $U^{(t)}$ y a través de un ajuste por mínimos cuadrados se calculan los parámetros de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , que minimizan la diferencia entre los valores experimentales y teóricos de las fuerzas de oscilador, con su respectivo

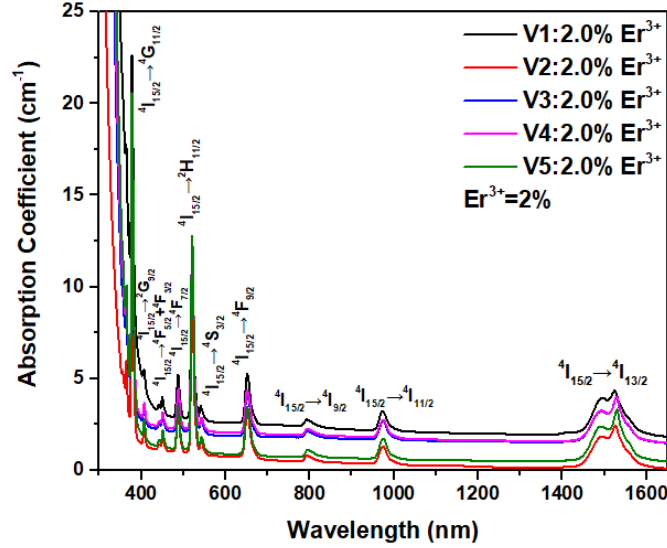


Figura 3.4: Espectro de absorción, muestras V1:2.0 % Er^{3+} -V5:2.0 % Er^{3+} .

| Transición | $U^{(2)}$ | $U^{(4)}$ | $U^{(6)}$ |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| ${}^4I_{15/2}$ | - | - | - |
| ${}^4I_{13/2}$ | 0.0195 | 0.1173 | 1.4316 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 0.0282 | 0.0003 | 0.3953 |
| ${}^4I_{9/2}$ | 0 | 0.1733 | 0.0099 |
| ${}^4F_{9/2}$ | 0 | 0.5354 | 0.4618 |
| ${}^4S_{3/2}$ | 0 | 0 | 0.2211 |
| ${}^2H_{11/2}$ | 0.7125 | 0.4125 | 0.0925 |
| ${}^4F_{7/2}$ | 0 | 0.1469 | 0.6266 |
| ${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$ | 0 | 0 | 0.3504 |
| ${}^2G_{9/2}$ | 0 | 0.0189 | 0.2256 |
| ${}^4G_{11/2}$ | 0.9183 | 0.5262 | 0.1172 |
| ${}^4G_{9/2}$ | 0 | 0.2416 | 0.1235 |

Tabla 3.5: Valores de $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ y $U^{(6)}$ del Er^{3+}

error de ajuste, σ_{rms} , véase en la tabla 3.6.

Los valores de las fuerzas de oscilador (f_{exp} y f_{cal}) para la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ disminuyen conforme se reduce el contenido de óxido de boro (B_2O_3). Esta reducción se origina a expensas de la contribución de dipolo eléctrico (ED), mientras que la correspondiente a dipolo magnético (MD) permanece casi constante. Esto se relaciona con un cambio en la simetría local del ion Er^{3+} , lo que sugiere un incremento en el grado de simetría local en el retículo vitreo. Este cambio estructural a su vez promueve la parcial inhibición de la contribución dipolar eléctrica. Mientras la contribución dipolar magnética no se ve afectada pues es independiente de cambios en el entorno local como se ha reportado en la literatura [43]. Adicionalmente, se observa que las fuerzas de oscilación experimental y calculadas predominantes corresponden a las transiciones electrónicas de los niveles ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ y presentan intensidades de orden de 7.01×10^{-6} y 12.37×10^{-6} respectivamente. Estos valores de alta intensidad se originan de la naturaleza hipersensible de las transiciones electrónicas ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ que son proporcionales al grado de covalencia de enlace RE-O, siguiendo las reglas de selección $\Delta L \leq 2$, $\Delta J \leq 2$ $\Delta S = 0$. Como se ha descrito previamente, los parámetros $\Omega_{2,4,6}$ de Judd-Ofelt brindan información sobre la estructura

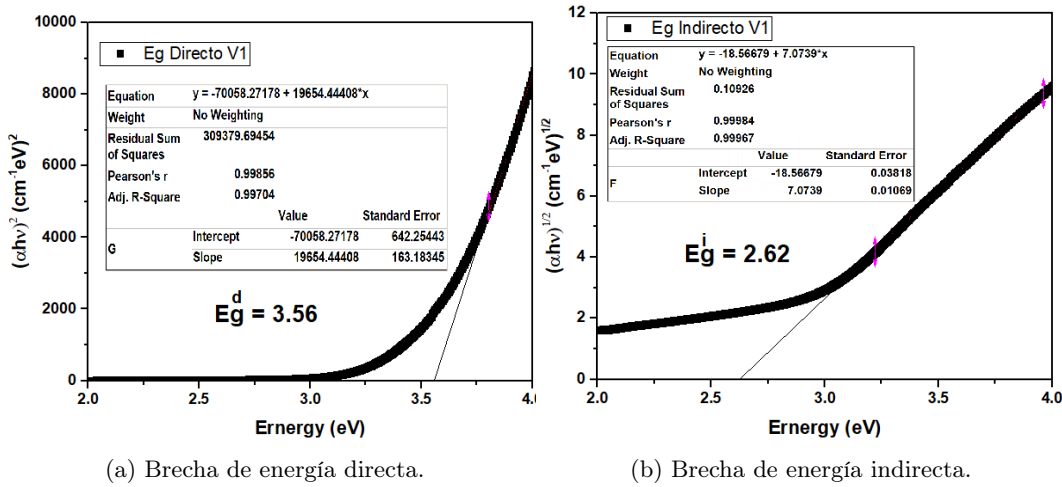


Figura 3.5: Metodología de Tauc para el cálculo de la brecha de energía.

local y global del retículo vítreo. Es decir, nos permite comprender la simetría local y el efecto de los átomos ligantes O_2^- sobre los niveles de energía del ion Er^{3+} según el marco de la teoría de campo ligando local, esta información se encuentra contenida en la intensidad de parámetro Ω_2 , el cual entre más grande sugiere un alto grado de asimetría, lo que incrementa la probabilidad de transiciones dipolares eléctricas y efectos contrarios para valores pequeños. Por otra parte, los parámetros Ω_4 y Ω_6 se relacionan a la rigidez y viscosidad estructural [44]. La tabla 3.6 presenta los valores del parámetro Ω_2 para los vidrios V1:2.0% Er^{3+} a V5:2.0% Er^{3+} , los cuales disminuyen al reducir la cantidad de B_2O_3 presente en la matriz vítrea. Los valores de Ω_2 disminuyen de $5.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para la muestra V1:2.0% Er^{3+} a $4.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para la muestra V5:2.0% Er^{3+} . Esta disminución sugiere un incremento en la simetría alrededor del ion Er^{3+} y se correlaciona con la transformación de unidades triédricas BO_3 a unidades tetraédricas de BO_4 observadas en el espectro FTIR de las muestras (ver figura 3.2). De igual forma, los parámetros Ω_4 y Ω_6 sufren una atenuación en su intensidad de 1.75 a $1.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ y 2.62 a $1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectivamente. Lo que sugiere una reducción en la rigidez y viscosidad de las muestras. Además, el parámetro Ω_6 predomina sobre los valores de Ω_4 , lo que implica que el movimiento de los iones de Er^{3+} sobresalen sobre las interacciones con los átomos formadores del huésped a nivel global [45].

La tabla 3.7 presenta una comparativa de las fuerzas de oscilador experimental y calculadas de las tracciones hipersensibles ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, los parámetros Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 de las muestras V1:2.0% Er^{3+} a V5:2.0% Er^{3+} , también vidrios con índices de refracción y concentraciones similares a los vidrios obtenidos para el presente trabajo. Se puede observar que los valores de fuerza de oscilación para la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ obtenidas para las muestras (V1:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 7.49 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 7.37 \times 10^{-6}$), (V2:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 7.26 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 7.36 \times 10^{-6}$), (V3:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 7.34 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 7.33 \times 10^{-6}$), (V4:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 6.53 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 6.55 \times 10^{-6}$), (V5:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 6.42 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 6.36 \times 10^{-6}$) son de menor intensidad para las presentadas en vidrios de borato de sodio litio (LiBER5, $f_{exp} = 8.75 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 8.68 \times 10^{-6}$), mientras que es 2.5 veces más intensas para las presentadas en vidrios de borato de titanio y metales alcalinos (BaTiBER5, $f_{exp} = 2.96 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 3.11 \times 10^{-6}$), superior a lo reportado en vidrios de fluoro boratos de litio bario (BLFBER2, $f_{exp} = 6.74 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 6.60 \times 10^{-6}$) y fosfato de fluoruro (FP20, $f_{exp} = 7.01 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 7.32 \times 10^{-6}$). De igual manera, se observa que los valores de fuerza de oscilación para la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ obtenidas para las muestras (V1:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 12.91 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 13.04 \times 10^{-6}$), (V2:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 13.14 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 13.03 \times 10^{-6}$), (V3:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 12.96 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 12.98 \times 10^{-6}$), (V4:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 11.61 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 11.59 \times 10^{-6}$), (V5:2.0% Er^{3+} , $f_{exp} = 11.19 \times 10^{-6}$,

$f_{cal} = 11.2 \times 10^{-6}$), son menores a los reportados en para vidrios de borato de sodio litio (LiBER5, $f_{exp} = 15.18 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 15.30 \times 10^{-6}$) y superiores a los reportados en vidrios de borato de titanio y metales alcalinos (BaTiBER5, $f_{exp} = 4.14 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 4.00 \times 10^{-6}$), fluoro boratos de litio bario (BLFBER2, $f_{exp} = 11.50 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 11.70 \times 10^{-6}$) y fosfato de fluoruro (FP20, $f_{exp} = 13.31 \times 10^{-6}$, $f_{cal} = 12.97 \times 10^{-6}$).

Tabla 3.6: Fuerzas de oscilador experimental ($f_{exp} \times 10^{-6}$) y calculada ($f_{cal} \times 10^{-6}$) de los vidrios V1:2.0% Er³⁺-V5:2.0% Er³⁺. Además, se presentan los parámetros de Judd-ofelt Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm²) correspondientes a cada muestra junto con la desviación cuadrática media del modelo (σ_{rms}).

| Muestra | | V1:2.0%Er ³⁺ | | V2:2.0%Er ³⁺ | | V3:2.0%Er ³⁺ | | V4:2.0%Er ³⁺ | | V5:2.0%Er ³⁺ | |
|----------------------------------|----------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| Transición | λ (nm) | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} |
| ⁴ I _{15/2} → | | | | | | | | | | | |
| ⁴ I _{13/2} | 1515 | 2.46 | 2.21 | 1.92 | 1.76 | 1.77 | 1.63 | 1.60 | 1.46 | 1.54 | 1.41 |
| ED | | | 1.79 | | 1.33 | | 1.19 | | 1.01 | | 0.97 |
| MD | | | 0.42 | | 0.43 | | 0.44 | | 0.45 | | 0.44 |
| ⁴ I _{11/2} | 978 | 0.79 | 1.00 | 0.65 | 0.80 | 0.61 | 0.75 | 0.54 | 0.68 | 0.53 | 0.65 |
| ⁴ I _{9/2} | 804 | 0.47 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.37 | 0.28 | 0.30 | 0.26 | 0.32 | 0.26 |
| ⁴ F _{9/2} | 655 | 2.72 | 2.71 | 2.42 | 2.38 | 2.09 | 2.10 | 1.94 | 1.92 | 1.91 | 1.88 |
| ⁴ S _{3/2} | 544 | 0.45 | 0.88 | 0.32 | 0.68 | 0.30 | 0.63 | 0.29 | 0.57 | 0.27 | 0.55 |
| ² H _{11/2} | 522 | 7.49 | 7.37 | 7.26 | 7.36 | 7.34 | 7.33 | 6.53 | 6.55 | 6.42 | 6.36 |
| ⁴ F _{7/2} | 488 | 2.43 | 3.21 | 2.06 | 2.60 | 1.89 | 2.36 | 1.68 | 2.14 | 1.63 | 2.07 |
| ⁴ F _{5/2} | 449 | 1.04 | 1.69 | 0.90 | 1.31 | 0.80 | 1.21 | 0.73 | 1.09 | 0.71 | 1.05 |
| ⁴ F _{3/2} | | | | | | | | | | | |
| ² G _{9/2} | 407 | 0.70 | 1.27 | 0.71 | 1.00 | 0.66 | 0.91 | 0.56 | 0.83 | 0.58 | 0.80 |
| ⁴ G _{11/2} | 379 | 12.91 | 13.04 | 13.14 | 13.03 | 12.96 | 12.98 | 11.61 | 11.59 | 11.19 | 11.26 |
| ⁴ G _{9/2} | 365 | 1.65 | 1.69 | 1.51 | 1.54 | 1.35 | 1.34 | 1.25 | 1.23 | 1.14 | 1.21 |
| Ω_2 | | 5.18 | | 5.15 | | 5.24 | | 4.49 | | 4.44 | |
| Ω_4 | | 1.75 | | 1.74 | | 1.45 | | 1.30 | | 1.33 | |
| Ω_6 | | 2.62 | | 2.00 | | 1.82 | | 1.58 | | 1.56 | |
| $\sigma_{rms} \times 10^{-6}$ | | 0.46 | | 0.31 | | 0.28 | | 0.26 | | 0.25 | |

3.5. Espectroscopía de emisión

El espectro de emisión es medido para las muestras V1:2.0% Er³⁺-V5:2.0% Er³⁺ con el espectrómetro de fotoluminiscencia FLS 1000 de Edinburgh Instruments con una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 980$ nm monitoreando la emisión desde 1400 nm a los 1650 nm correspondiente a la transición ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}. Como se aprecia en la figura 3.6a, la región de emisión corresponde al infrarrojo cercano, dado que las muestras activadas con Er³⁺ presentan una banda de emisión asimétrica con un pico máximo en los 1532 nm y las intensidades se muestran dependientes al ambiente vítreo. Se aprecia que mientras la matriz vítrea reduce el contenido del componente formador (B₂O₃), se incrementa la intensidad de la emisión por lo cual el vidrio activado V5:2.0% Er³⁺ correspondiente a la muestra 10Al₂O₃-60Li₂O-30B₂O₃ despliega la mayor intensidad de emisión.

La región de emisión que correspondiente a las bandas ópticas U, L C, S y E de uso práctico en telecomunicaciones se muestra en la figura 3.6b. Se ha aplicado una de conversión Jacobiana de escalas de longitud de onda λ y número de onda para el análisis cuantitativo del espectro de emisión, donde el signo menos se puede despreciar ya que solo refleja las diferentes direcciones de integración. El factor ($\frac{1}{\nu^2}$) es llamado transformación Jacobiana. El espectro de emisión en términos del número de onda, $\nu = cm^{-1}$, contra la función de intensidad, aplicando la transformación

Resultados y discusión
3.5 Espectroscopía de emisión

Tabla 3.7: Tabla comparativa de las fuerzas de oscilador ($f_{exp} \times 10^{-6}$ y $f_{cal} \times 10^{-6}$), parámetros de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm²) y su tendencia con otros sistemas vítreos para las transiciones hipersensibles ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$.

| Muestra | ${}^2H_{11/2}$ | | ${}^4G_{11/2}$ | | Ω_2 | Ω_4 | Ω_6 | Tendencia | Referencia |
|-----------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|------------|------------|------------|----------------------------------|--------------|
| | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | | | | | |
| V1:2%Er ³⁺ | 7.49 | 7.37 | 12.91 | 13.04 | 5.18 | 1.75 | 2.62 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | Este trabajo |
| V2:2%Er ³⁺ | 7.26 | 7.36 | 13.14 | 13.03 | 5.15 | 1.74 | 2.00 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | Este trabajo |
| V3:2%Er ³⁺ | 7.34 | 7.33 | 12.96 | 12.98 | 5.24 | 1.45 | 1.82 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | Este trabajo |
| V4:2%Er ³⁺ | 6.53 | 6.55 | 11.61 | 11.59 | 4.49 | 1.30 | 1.58 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | Este trabajo |
| V5:2%Er ³⁺ | 6.42 | 6.36 | 11.19 | 11.26 | 4.44 | 1.33 | 1.56 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | Este trabajo |
| LiBEr5 | 8.75 | 8.68 | 15.18 | 15.30 | 4.39 | 3.22 | 0.91 | $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ | [39] |
| BaTiBEr5 | 2.96 | 3.11 | 4.14 | 4.00 | 3.81 | 0.59 | 1.64 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | [46] |
| BLFBEr2 | 6.74 | 6.60 | 11.50 | 11.70 | 3.44 | 0.63 | 1.61 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | [45] |
| FP20 | 7.01 | 7.32 | 13.31 | 12.97 | 4.21 | 1.61 | 1.62 | $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ | [47] |

Tabla 3.8: Transición de emisión (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), energía (ν , cm⁻¹), longitud de onda (λ_{em} , nm), intensidad de línea de dipolo eléctrico (A^{ed} , s⁻¹) y de dipolo magnético (A^{md} , s⁻¹), probabilidad de emisión radiativa (A_R , s⁻¹), branching ratios (β_R) y tiempos de vida radiativos (τ_{cal} , ms) para las muestras V1:2.0% Er³⁺-V5:2.0% Er³⁺.

| Muestra | Energía | λ_{em} | A^{ed} | A^{md} | A_R | β_R | τ_{cal} |
|--------------------------|---------|----------------|----------|----------|--------|-----------|--------------|
| V1:2.0% Er ³⁺ | 6612.97 | 1512.18 | 138.62 | 27.54 | 166.16 | 1.00 | 6.02 |
| V2:2.0% Er ³⁺ | 6600.75 | 1514.98 | 113.37 | 28.85 | 142.22 | 1.00 | 7.03 |
| V3:2.0% Er ³⁺ | 6600.92 | 1514.94 | 106.96 | 29.98 | 136.95 | 1.00 | 7.30 |
| V4:2.0% Er ³⁺ | 6600.66 | 1515.00 | 103.24 | 33.14 | 136.38 | 1.00 | 7.33 |
| V5:2.0% Er ³⁺ | 6599.40 | 1515.29 | 95.54 | 31.06 | 126.59 | 1.00 | 7.90 |

jacobiana, $f(\text{cm}^{-1})$ (Arb. units) se muestra en la figura 3.6b.

$$\begin{aligned}
 f(\nu)d\nu &= f(\lambda)d\lambda \\
 f(\nu) &= f(\lambda)\frac{d\lambda}{d\nu} \\
 f(\nu) &= f(\lambda)\frac{d}{d\nu}\left(\frac{1}{\nu}\right) \\
 f(\nu) &= -f(\lambda)\left(\frac{1}{\nu^2}\right)
 \end{aligned}$$

Para analizar la emisión ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de los iones Er³⁺, el espectro de emisión se puede dividir en cuatro diferentes bandas gaussianas centradas en 1490, 1532, 1557 y 1610 nm debido al desdoblamiento de Stark del estado base ${}^4I_{15/2}$. Aplicando el modelo de deconvolución para las contribuciones espectrales (de dipolo eléctrico y magnético) de la emisión NIR como 4 posibles centros emisores de radiación. En la figura 3.7 se muestran los ajustes de deconvolución por picos, donde las bandas estrechas, localizadas alrededor de 1532 nm y 1557 nm representan los elementos de dipolo eléctrico (ED) mientras que las bandas anchas, en los 1490 nm y 1610 nm son características del dipolo magnético (MD). La banda ancha de emisión es afectada por el ambiente cristalino, ya que un mayor índice de refracción es proporcional a una mayor sección transversal (σ_{emi}). Por otro lado, el campo ligando alrededor del ion Er³⁺ induce cambios en el perfil de emisión, ya que el grado de simetría local promueve el desdoblamiento de los subniveles durante la emisión mostrando los picos definidos en el espectro de emisión de cada muestra. La banda espectral de emisión de la

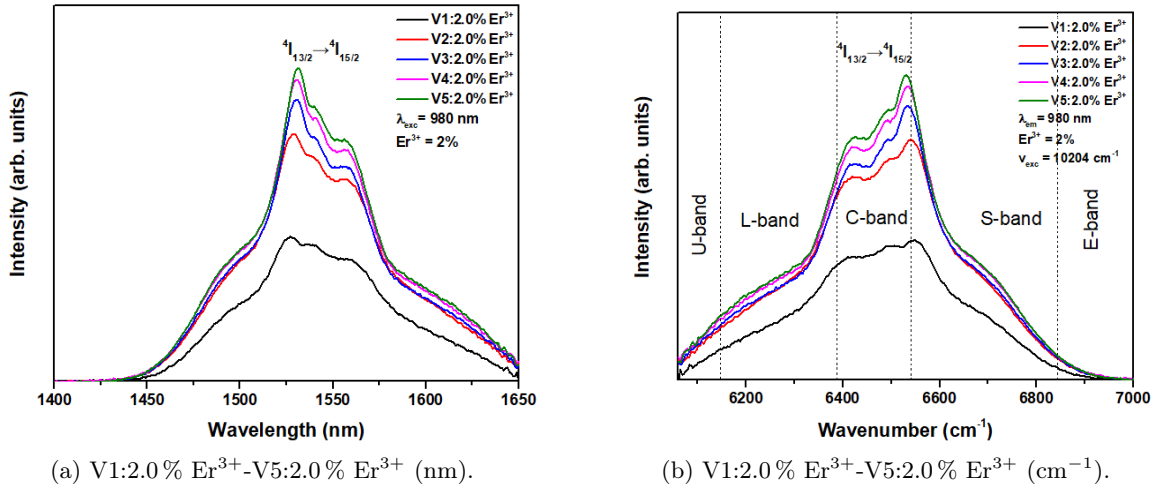


Figura 3.6: Espectro de emisión en la región NIR correspondiente a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

muestra V1:2.0% Er³⁺ es notoriamente la que tiene menor desdoblamiento Stark.

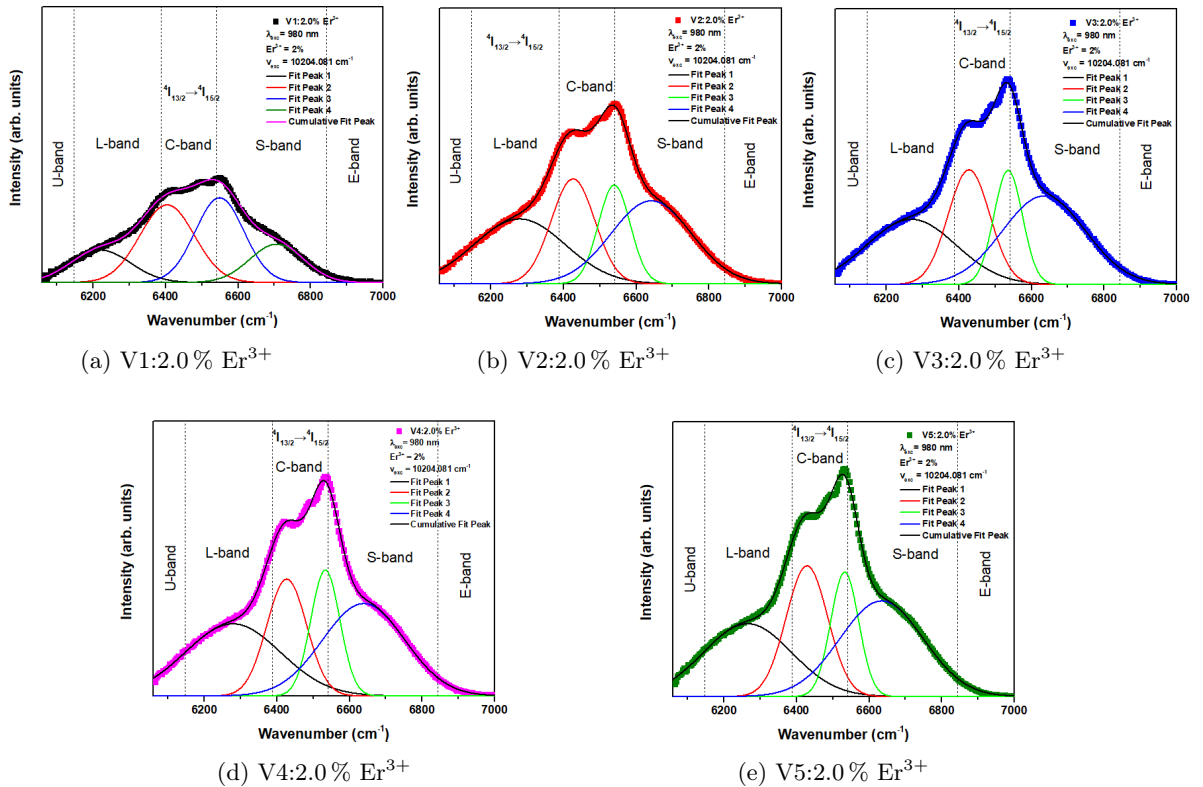


Figura 3.7: Espectro de emisión en la región NIR deconvolucionado en funciones gaussianas.

En la tabla 3.9 se muestran los parámetros radiativos del espectro de emisión correspondiente a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er³⁺ comparados con otros sistemas reportados. Se puede notar que el ancho de banda efectivo Δ_{eff} es mayor para aquellos vidrios cuyo parámetro Ω_6 es más grande comparablemente con aquellos de naturaleza similar (V1:2.0% Er³⁺-V5:2.0% Er³⁺), como

se corrobora con la información de la tabla 3.6 al ser la muestra V1:2.0% Er³⁺ la que presenta mejores resultados. En los amplificadores de fibra óptica, un mayor σ_{emi} es deseable para la mejora de la ganancia óptica, donde la muestra V1:2.0% Er³⁺ es la que predomina. Δ_{eff} es también debida al desorden en el retículo amorfo vítreo. Con este análisis, se puede proponer a la muestra V1:2.0% Er³⁺ como la más viable para amplificador de fibra óptica.

Tabla 3.9: Longitud de onda de emisión (λ_p , nm), probabilidad de transición radiativa (A_R , s⁻¹), tiempo de vida calculado (τ_{cal} , ms), índice de refracción (n), ancho de banda efectivo (Δ_{eff} , nm), sección transversal de emisión estimulada ($\sigma_{emi} \times 10^{-21}$ cm²), ganancia de banda ancha ($\sigma_{emi} \times \Delta\lambda_{eff} \times 10^{-26}$ cm³), ganancia óptica ($\sigma_{emi} \times \tau_{cal} \times 10^{-23}$ cm²s) de la emisión NIR del Er³⁺ para las muestras V1:2.0% Er³⁺-V5:2.0% Er³⁺ en comparación con diferentes sistemas vítreos.

| Muestra | λ_p | A_R | τ_{cal} | n | $\Delta\lambda_{eff}$ | σ_{emi} | $\sigma_{emi} \times \Delta\lambda_{eff}$ | $\sigma_{emi} \times \tau_{cal}$ |
|--------------------------|-------------|--------|--------------|------|-----------------------|----------------|---|----------------------------------|
| V1:2.0% Er ³⁺ | 1527 | 166.16 | 6.02 | 1.37 | 95.57 | 6.68 | 6.38 | 4.02 |
| V2:2.0% Er ³⁺ | 1529 | 142.22 | 7.03 | 1.39 | 91.14 | 5.85 | 5.33 | 4.12 |
| V3:2.0% Er ³⁺ | 1531 | 136.95 | 7.30 | 1.41 | 83.94 | 5.98 | 5.02 | 4.36 |
| V4:2.0% Er ³⁺ | 1530 | 136.38 | 7.33 | 1.46 | 83.87 | 5.54 | 4.64 | 4.06 |
| V5:2.0% Er ³⁺ | 1531 | 126.59 | 7.90 | 1.47 | 83.07 | 5.14 | 4.27 | 4.06 |
| LiBEr5 | 1532 | 133.25 | 7.10 | - | 104.87 | 3.96 | 4.15 | 2.81 |
| BaTiBEr5 | 1534 | 178.11 | 5.61 | 2.33 | 65.53 | 8.38 | 5.49 | 4.70 |
| BLFBEr2 | 1532 | 252.00 | - | 1.79 | 21.70 | 2.78 | 0.62 | - |

3.6. Tiempos de vida

Los tiempos de vida media de las muestras V1:2.0% Er³⁺ -V5:2.0% Er³⁺ bajo una excitación pulsada de 980 nm y monitoreando la emisión ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} centrada en 1532 nm, son presentados en la figura 3.8a. Se puede observar que la exponencial temporal asociada para cada muestra se incrementa a partir de la muestra (V1:2.0% Er³⁺, $\tau = 0.21$ ms) a (V5:2.0% Er³⁺, $\tau = 0.32$ ms) en función del contenido de Li₂O. Este efecto se relaciona con la disminución en los modos fonónicos de alta energía (1240 cm⁻¹) relacionados a las unidades triédricas de BO₃, lo que inhibe parcialmente la disipación de energía en forma no radiativa. Además, este fenómeno sugiere que el incremento en el Li₂O inhibe canales de transferencia de energía por medio no radiativos favoreciendo los canales radiativos y por ende una mejora en la eficiencia cuántica luminiscente. Para esclarecer la interacción electrostática predominante se analizó el tiempo de vida promedio solo para la muestra con menor energía fonónica, V5:2.0% Er³⁺, tomando en consideración un tiempo $\tau_0 = 0.543$ ms para una muestra con un contenido de 0.1% Er³⁺ en la cual se asume que no existen relajaciones cruzadas. De este análisis se determina que la interacción predominante corresponde a una interacción de tipo dipolo-dipolo $s = 6$. Se estima una eficiencia de transferencia de energía $\eta=46\%$ y una distancia de interacción crítica $R_c = 4.173\text{Å}$.

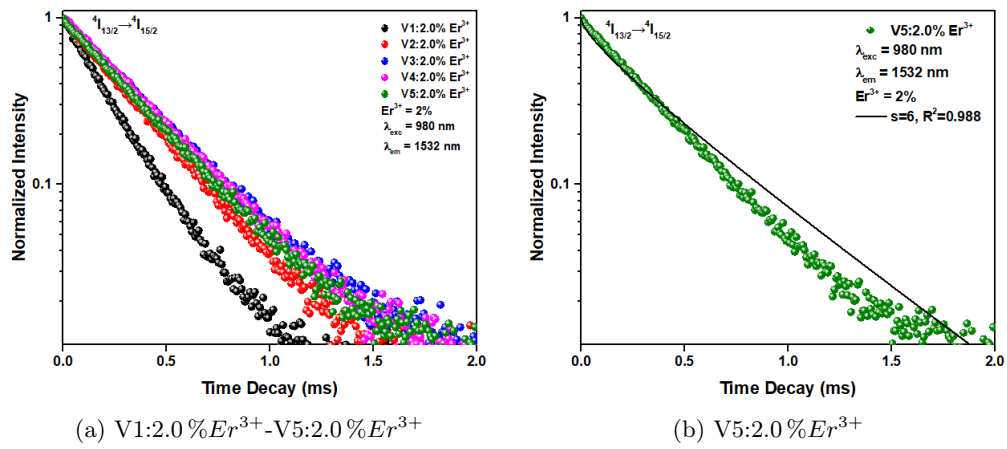


Figura 3.8: Ajuste Inokuti-Hirayama para muestras V1:2.0%Er³⁺-V5:2.0%Er³⁺.

Capítulo 4

Conclusiones

En una primera instancia se determinó una amplia zona de formación vítrea del sistema $10\text{Al}_2\text{O}_3-(20 + x)\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$, la cual se extiende desde $x = 0$ hasta $x = 40$. En particular, la región comprendida entre $x=30$ y 40 definieron un sistema vítreo invertido. La incorporación de Er^{3+} a los sistemas previamente definidos exhibió una banda super ancha centrada en 1532 nm , la cual cubrió la región espectral asociada a las bandas U, L, C y S, de interés en comunicación óptica. La máxima emisión obtenida para la muestra con menor contenido de B_2O_3 (30 mol %), lo cual, de acuerdo con espectroscopia FTIR se puede asociar a la disminución de la densidad de modos fonónicos de mayor energía (unidades BO_3). La aplicación de la teoría Judd-Ofelt demostró que los sistemas vítreos sintetizados poseen mayor asimetría que sistemas convencionales, lo cual es atractivo para aplicaciones en el infrarrojo cercano y visible. En un futuro cercano se analizarán las emisiones Up-conversion, complementadas en el marco de la teoría Judd-Ofelt.

Bibliografía

- [1] Hyun-A Park et al. “Phosphor in glass with Eu^{3+} and Pr^{3+} -doped silicate glasses for LED color conversion”. En: *Optical Materials* 41 (2015). 5th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths (PRE’14): Photonic Materials and Devices May 13-16, 2014, San Sebastian, Spain, págs. 67-70. ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.017>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346714003991>.
- [2] Alaa M. Rashad. “Recycled cathode ray tube and liquid crystal display glass as fine aggregate replacement in cementitious materials”. En: *Construction and Building Materials* 93 (2015), págs. 1236-1248. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.004>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815004973>.
- [3] Young Seok Choi, Jong Uk Yun y Seong Eun Park. “Flat panel display glass: Current status and future”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 431 (2016). ISNOG 2014, págs. 2-7. ISSN: 0022-3093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309315300272>.
- [4] Hellmut Eckert y Martin Letz. “3.1 Ultra-strong glasses and glass-ceramics and bioactive materials”. En: *Volume 1 From Construction Materials to Technical Gases*. Ed. por Rainer Pöttgen, Thomas Jüstel y Cristian A. Strassert. Berlin, Boston: De Gruyter, 2023, págs. 271-293. ISBN: 9783110733143. DOI: [doi:10.1515/9783110733143-019](https://doi.org/10.1515/9783110733143-019). URL: <https://doi.org/10.1515/9783110733143-019>.
- [5] Renata Reisfeld. “Optical Properties of Rare Earth and Transition Element Doped Glasses”. En: dic. de 2001, págs. 6472-6477. ISBN: 9780080431529. DOI: [10.1016/B0-08-043152-6/01145-1](https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01145-1).
- [6] Bradley S. Van Gosen et al. *The rare-earth elements: Vital to modern technologies and lifestyles*. English. Inf. téc. Report. Reston, VA, 2014, pág. 4. DOI: [10.3133/fs20143078](https://doi.org/10.3133/fs20143078). URL: <https://doi.org/10.3133/fs20143078>.
- [7] Paul Urquhart. “Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers”. En: *IEE Proceedings J: Optoelectronics* 135.6 (dic. de 1988), págs. 385-407.
- [8] E L Snitzer. “Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass”. En: *Physical Review Letters* 7 (1961), págs. 444-446. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:126368091>.
- [9] G. Lakshminarayana et al. “Assessment of optical and fluorescence aspects of Er^{3+} -doped multicomponent B_2O_3 glasses as active media for 1.532 μm near-infrared optical amplifiers”. En: *Journal of Materials Research and Technology* 18 (2022), págs. 3457-3477. ISSN: 2238-7854. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.012>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785422005129>.

- [10] J.M. Zavada y Duhua Zhang. “Luminescence properties of erbium in III–V compound semiconductors”. En: *Solid-State Electronics* 38.7 (1995), págs. 1285-1293. ISSN: 0038-1101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)00286-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00286-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110194002860>.
- [11] J.Z. Román y A.R. Rodríguez. *Espectroscopia atómica y molecular*. Fuera de colección Out of series. Pearson Educación, 2003. ISBN: 9788420536774. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=WGBYAgAACAAJ>.
- [12] Francisco Caramelo et al. “A Radiação: Má ou Boa”. En: *Revista Internacional em Língua Portuguesa* 34 (dic. de 2018), págs. 137-147. DOI: 10.31492/2184-2043.RILP2018.34/pp.137-147.
- [13] Editors of Encyclopaedia Britannica. *Bragg law*. <https://www.britannica.com/science/Bragg-law>. Encyclopaedia Britannica, jun. de 2024.
- [14] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Wiley, 2005. ISBN: 9780471415268,047141526X,0471680575. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=d37e470a008e14dc939ae53e1eb2f988>.
- [15] Gerald Burns. *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2014. ISBN: 9781483288260,1483288269. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=4327ccd5b690f7cd7731211b81e894d1>.
- [16] J.M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004. ISBN: 9780470094716. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=1VyXQZkcKKkC>.
- [17] Lalit (<https://chemistry.stackexchange.com/users/109266/lalit>). *How is kinetic energy accounted for when describing diatomic bonds with a Morse potential?* Chemistry Stack Exchange. URL:<https://chemistry.stackexchange.com/q/150844> (version: 2021-05-01). eprint: <https://chemistry.stackexchange.com/q/150844>. URL: <https://chemistry.stackexchange.com/q/150844>.
- [18] J.A. Siegel y P.J. Saukko. *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Elsevier Science, 2012. ISBN: 9780123821669. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=VYJdLSVW7bMC>.
- [19] Łukasz Haryński et al. “A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data”. En: *Optical Materials* 127 (2022), pág. 112205. ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722002397>.
- [20] “Data Analysis”. En: *Spectroscopic Ellipsometry*. John Wiley Sons, Ltd, 2007. Cap. 5, págs. 147-207. ISBN: 9780470060193. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470060193.ch5>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470060193.ch5>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470060193.ch5>.
- [21] Xizi Zuo et al. “Determination of complex refractive index of plastics from ultraviolet to mid-infrared by ellipsometry”. En: *Infrared Physics Technology* 134 (2023), pág. 104910. ISSN: 1350-4495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2023.104910>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350449523003687>.
- [22] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed. Kluwer Academic/Plenum, 1999. ISBN: 9780306460937,0-306-46093-9. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=348350455e6a929609e64041494ce5d1>.
- [23] Edinburgh Instruments. *What Are Absorption, Excitation, and Emission Spectra?* <https://www.edinst.com/blog/what-are-absorption-excitation-and-emission-spectra/>. Edinburgh Instruments, 2024.

- [24] Jan Valenta Ivan Pelant. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 2012. ISBN: 0199588333,9780199588336. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=4164CF5F34EFF5170A138DAA15A14530>.
- [25] W. T. Carnall, P. R. Fields y K. Rajnak. "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺". En: *Journal of Chemical Physics* 49.10 (1968), págs. 4424-4442. DOI: 10.1063/1.1669893.
- [26] R. Sosa F. et al. "Optical properties and Judd-Ofelt intensity parameters of Eu³⁺ in PMMA:PAAC copolymer samples". En: *Revista Mexicana de Física* 49.6 (ene. de 2003), págs. 519-. URL: <https://rmf.smf.mx/ojs/index.php/rmf/article/view/3204>.
- [27] Professor Alexander A. Kaminskii (auth.) *Laser Crystals: Their Physics and Properties*. 2.^a ed. Springer Series in Optical Sciences 14. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. ISBN: 978-3-540-52026-9,978-3-540-70749-3. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=cdaf837b2c4beaffac960d04e302bc1a>.
- [28] I. Fanderlik. *Optical Properties of Glass*. Developments in Food Science. Elsevier, 1983. ISBN: 9780444996527. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=-8weAQAAIAAJ>.
- [29] J.M.F. Navarro. *El vidrio*. Colección Textos universitarios. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. ISBN: 9788400081584. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=4GsNCPQRaTwC>.
- [30] M.M. EL-Hady, H.Y. Morshidy y Moukhtar A. Hassan. "Judd-Ofelt analysis, optical and structural features of borate glass doped with erbium oxide". En: *Journal of Luminescence* 263 (2023), pág. 119972. ISSN: 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119972>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231323003058>.
- [31] Mitio Inokuti y Fumio Hirayama. "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence". En: *The Journal of Chemical Physics* 43.6 (sep. de 1965), págs. 1978-1989.
- [32] Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy y C.K. Jayasankar. "Optical and luminescence properties of Dy³⁺ ions in phosphate based glasses". En: *Solid State Sciences* 22 (2013), págs. 82-90. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.05.013>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255813001714>.
- [33] Asloob Mudassar. *Laser Physics*. Ago. de 2015.
- [34] *High-Performance UV-Vis, Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer | Agilent — agilent.com*. [Accessed 20-06-2024]. URL: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir#howitworks>.
- [35] James E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology (RSC Paperbacks Series)*. 2nd. 2005. ISBN: 0854046399,9780854046393.
- [36] Yangang Liu y Peter H. Daum. "Relationship of refractive index to mass density and self-consistency of mixing rules for multicomponent mixtures like ambient aerosols". En: *Journal of Aerosol Science* 39.11 (2008), págs. 974-986. ISSN: 0021-8502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.06.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850208001183>.
- [37] JMohapatra S. D. "FTIR Analysis of Bi₂O₃-B₂O₃-Fe₂O₃ Glass System Doped with Nd₂O". 2009.
- [38] Manuel F Acosta-Humánez et al. "An overview of Basic Characterization Techniques for Natural-originated Biopolymers: UV-Vis and FTIR spectroscopy-A review". En: *Journal of Science with Technological Applications*. (2022).

- [39] Juniastel Rajagukguk et al. “Structural and spectroscopic properties of Er³⁺ doped sodium lithium borate glasses”. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 223 (2019), pág. 117342. ISSN: 1386-1425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117342>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142519307322>.
- [40] S. Tanabe et al. “Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses”. En: *Phys. Rev. B* 46 (6 ago. de 1992), págs. 3305-3310. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.3305. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.3305>.
- [41] S Buddhudu y F.J Bryant. “Optical transitions of Er³⁺:La₂O₂S and Er³⁺:Y₂O₂S”. En: *Journal of the Less Common Metals* 147.2 (1989), págs. 213-225. ISSN: 0022-5088. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90195-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90195-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508889901951>.
- [42] OriginLab Corporation. *Origin (ver. 2015): Data analysis and graphing software*. Available from: <https://www.originlab.com/>. 2015.
- [43] Dongfang Li et al. “Quantifying and controlling the magnetic dipole contribution to 1.5- μ m light emission in erbium-doped yttrium oxide”. En: *Phys. Rev. B* 89 (16 abr. de 2014), pág. 161409. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.161409. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.161409>.
- [44] S. Tanabe. “Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 259.1 (1999), págs. 1-9. ISSN: 0022-3093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00490-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00490-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399004901>.
- [45] K. Mariselvam, R. Arun Kumar y V. Rajeswara Rao. “Concentration-dependence and luminescence studies of erbium doped barium lithium fluoroborate glasses”. En: *Optics Laser Technology* 118 (2019), págs. 37-43. ISSN: 0030-3992. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.04.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399218307102>.
- [46] H.M. Elsaghier et al. “The influence of Er³⁺ ions on the spectroscopic and lasing characteristics of alkaline earth titanium borate glasses for photonic applications”. En: *Optical Materials* 131 (2022), pág. 112624. ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112624>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722006589>.
- [47] H. Ebendorff-Heidepriem et al. “Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 240.1 (1998), págs. 66-78. ISSN: 0022-3093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00706-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00706-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398007066>.