



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio
invertido $10Al_2O_3 - 70Na_2O - 20B_2O_3$ activado con Nd^{3+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Daniel Morales Tepayotl

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Romero Soriano

Puebla Pue.
13 de enero de 2024



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio
invertido $10Al_2O_3 - 70Na_2O - 20B_2O_3$ activado con Nd^{3+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Daniel Morales Tepayotl

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Romero Soriano

Puebla Pue.
13 de enero de 2024

Título: Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio invertido
 $10Al_2O_3 - 70Na_2O - 20B_2O_3$ activado con Nd^{3+}
Estudiante: DANIEL MORALES TEPAYOTL

COMITÉ

Dr. Rosendo Lozada Morales
Presidente

Dr. Miller Toledo Solano
Secretario

Dr. Siva Kumar Krishnan
Vocal

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

Agradecimientos

Sin duda le debo este trabajo de tesis y todo lo que he llegado ha ser como persona a mis padres, que siempre me han apoyado en todas mis decisiones.

A todas las peronas que les negué un café por realizar esta tesis.

Al Dr.Abraham Nehemías Meza Rocha y al Dr.Omar Soriano Romero, por permitirme trabjar en el grupo de trabajo de división materiales avanzados luminiscentes.

Agradecimientos al Dr.Rosendo Lozada Morales, Dr. Miller Toledo Solano, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dr. Vicente Vargas García, por su valioso tiempo, comentarios y ser sinodales en este trabajo de tesis.

El trabajo realizado en la tesis forma parte del proyecto de investigación cátedra Marcos Moshinsky sometido por el Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar a nivel laboratorio el sistema vitreo $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Na}_2\text{O-}20\text{B}_2\text{O}_3$, (ANB) dopado con Nd^{3+} y estudiar sus propiedades ópticas, estructurales y luminiscentes.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis óptimas para la elaboración del vidrio $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Na}_2\text{O-}20\text{B}_2\text{O}_3$ activado con Nd^{3+} .
- Estudiar las propiedades estructurales del sistema $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Na}_2\text{O-}20\text{B}_2\text{O}_3$ en función al contenido de Nd^{3+} , a través de la difracción de rayos X (DRX), así como obtener sus principales modos de vibración mediante la espectroscopia FTIR.
- Determinar las características ópticas cómo índice de refracción, transiciones electrónicas presentes en el espectro de absorción.
- Emplear la teoría de Judd-Ofelt para calcular las fuerzas de oscilador experimental, teórica y parámetros de intensidad $\Omega_{i=2,4,6}$, para los vidrio ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} .
- Obtener los espectros de excitación y emisión para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} y explicar el origen de las emisiones.
- Determinar los parámetros radiativos como probabilidad de emisión radiativos (A_R), cross section de emisión estimulada (σ), branching ratios experimentales y calculados B_{exp} , B_{cal} , tiempos de recombinación radiativa (τ_T) entre otras.
- Registrar los perfiles de decaimiento para analizarlos con el modelo de Inokuti-Hirayama para determinar los tiempos de vida promedio (τ_{ave}), eficiencia de transferencia de energía (η_{et}), parámetros de interacción crítica (R_c) y distancia sobre una distribución aleatoria (D_{ran}),

Resumen

Se caracterizó y sintetizó el vidrio invertido ANB ($10Al_2O_3 - 70Na_2O - 20B_2O_3$) activado con Neodimio (Nd^{3+}). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) revelan que todas las muestras son vítreas. Mientras que la espectroscopia IR mostró que predominan los grupos vibracionales tetraédricos (BO_4) y triangulares (BO_3) de borato. El espectro de coeficiente de absorción presenta bandas relacionadas a las transiciones ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{11/2}, {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}, {}^2H_{11/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2}$, respectivamente. Se determinan las fuerzas de oscilador para cada banda, donde la fuerza de oscilador experimental predominante ($f_{exp} = 18,84 \times 10^{-6}$) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$. Mediante la teoría de Judd-Ofelt se obtienen las fuerzas de oscilador calculadas (f_{cal}). Donde $f_{cal} = 18,86 \times 10^{-6}$ para la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, con parámetros de intensidad $\Omega_2 = 5,49 \times 10^{-20} cm^2$, $\Omega_4 = 2,71 \times 10^{-20} cm^2$ y $\Omega_6 = 3,67 \times 10^{-20} cm^2$, asociados a un entorno local de alta asimetría, viscosidad y rigidez. Además, se determinan parámetros radiativos como branchin ratio (β_{cal}), branchin ratio experimental (β_{exp}), probabilidades de recombinación radiativas (A_T), cross-section (σ_p), etc. Los espectros de emisión son medidos bajo una excitación de 808 nm y presentan tres bandas de emisión correspondientes a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$ y ${}^4I_{13/2}$. Por último, el análisis de los perfiles de vida media son analizados mediante el modelo de Inokuti-Hirayama, se determina que el mecanismo de interacción predominante corresponde a una interacción de tipo dipolo-dipolo en clústeres de Nd^{3+} .

Introducción

En años recientes la búsqueda de matrices vítreas para incorporar lantánidos trivalentes ha sido de gran interés debido a sus posibles aplicaciones en el desarrollo de diodos emisores de luz (LEDS) [1], pantallas [2], láseres de estado sólido [3], por mencionar algunas. En este sentido los láseres deben utilizar un vidrio que presente un borde de absorción en la región UV-VIS para ser afín a un dopaje con lantánidos como el Nd^{3+} con la finalidad de ser aplicado en tecnologías láser en 1060 nm [4]. Recientemente los vidrios de borato han captado la atención de diversos grupos de investigación debido a sus características físicas tales como, un bajo índice de refracción, un coeficiente de expansión térmica alto, un muy bajo índice higroscópico y un bajo costo de preparación. A lo largo de los años, se han realizado diversas investigaciones sobre las propiedades de los vidrios y del ion Nd^{3+} , empezando este interés a finales del siglo XIX por el químico alemán Otto Shott, quien fue la primera persona en reportar una metodología para fabricar un vidrio de borato [5]. En 1961 E. Snitzer fue la primera persona en reportar el uso de neodimio para dopar un vidrio de bario [6]. En 1963, A. David Pearson estudió oscilaciones láser en 918, 1057 y 1400 nm [7]. Ralph R. Jacobs publicó en el año de 1976 el estudio de las intensidades espectrales para vidrios dopados con Nd^{3+} usando la teoría Judd-Ofelt mostrando que es posible obtener aplicaciones láser [8]. M.Zahir estudió vidrios de borato de sodio dopados con Pb, Eu y Nd para comprender la estructura en los vidrios en el año de 1985 [9]. K. Gatterer, en 1994 realizó vidrios de borato de sodio dopados con Nd, centrandó el estudio en la transición hipersensible $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ y su efecto nefelauxético [10]. En el 2012 Sk. Mahamuda estudió las propiedades espectroscópicas y luminiscentes para el vidrio de borato de zinc aluminio bismuto dopado con Nd para ser aplicado en un láser [11]. En recientes años, M. Djamal publicó su investigación del vidrio de borato con Za-Al-Ba dopado con Nd, para aplicaciones de dispositivos electrónicos emisiones en NIR. [12]. En la literatura se encuentra una amplia composición de vidrios boratos, las cuales están en un alto contenido de óxido de Boro (B_2O_3). Como consecuencia se observa un gran número de modos fonónicos relacionados agrupados funcionales boratos, esto puede ser una desventaja en la incorporación de lantánidos trivalentes, puesto que las emisiones actividades en ellos pueden ser disipadas por estos modos fonónicos. Como una alternativa surgen los vidrios inversos que poseen la cualidad de formarse con un bajo contenido de formador vitreo, lo cual puede ser un gran reto definir las concentraciones de óxido fundente y estabilizante, es por ello por lo que, en la presente tesis de licenciatura, nos damos a la tarea de buscar las condiciones óptimas para la síntesis de un vidrio invertido de óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de sodio (Na_2O), óxido de boro(B_2O_3), con la finalidad de activarlo con neodimio para estudiar sus propiedades ópticas, estructurales y luminiscentes.

Índice general

Agradecimientos	V
Objetivos	VII
Resumen	IX
Introducción	XI
1. Sólidos cristalinos	1
1.1. Sólidos amorfos	2
1.2. Lantánidos trivalentes	3
1.3. Breviario de técnicas de caracterización	4
1.3.1. Aproximación Born- Oppenheimer	4
1.3.2. Interacción de la radiación con la materia	4
1.3.3. Difracción de sólidos cristalinos y amorfos	5
1.3.4. Espectroscopia FTIR	7
1.3.5. Espectroscopia de absorción óptica	8
1.3.6. Teoría Judd-Ofelt	10
1.3.7. Luminiscencia	13
1.3.8. Espectroscopia de excitación y emisión	13
1.3.9. Tiempo de vida media	14
1.3.10. El Modelo de Inokuti-Hirayama	15
2. Metodología Experimental	17
2.1. Desarrollo experimental	17
2.2. Dispositivos utilizados en la caracterización	18
3. Resultados y discusión	19
3.1. Difracción de rayos X	19
3.2. Espectroscopía FTIR	20
3.3. Espectroscopia de absorción óptica	21
3.4. Análisis de teoría Judd-Ofelt	22
3.5. Espectroscopia de excitación	24
3.6. Espectroscopia de emisión	25
3.7. Tiempo de vida media	25
3.7.1. Parámetros radiativos	26
3.8. Análisis del modelo Inokuti-Hirayama	28
4. Conclusiones	31
Bibliografía	33

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de la estructura cristalina de cloruro de sodio.	1
1.2.	(a) Diagrama de difracción de rayos X por un conjunto de planos cristalino,(b) representación de patrones de rayos X para un material cristalino, (c) representación de patrones de rayos X para un material amorfo y (d) diagrama de un difractograma, adaptado de [33].	6
1.3.	(a) Ejemplo de espectro FTIR de un sistema vítreo de boro y (b) esquema experimental de una medición FTIR adaptado de [36]	7
1.4.	(a) Ejemplo de un espectro de coefiente de absorción del ion Nd^{3+} y (b) esquema experimental de espectroscopia de absorción óptica, adaptado de [36].	9
1.5.	(a) Efecto de las interacciones electrostatica, spin-orbita y campo cristalino sobre un ion lantánido adaptada de [38] y (b) niveles de energía de los lantánidos trivalentes, tomada de [39].	12
1.6.	Diagrama de un espectrofluorímetro, adaptado de [36].	13
2.1.	Conjunto de vidrios obtenidos, matriz ANB y vidrios ANB con diferentes contenido de Nd^{3+}	18
3.1.	Patrón de difracción de rayos X para el vidrio ANB y los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+}	19
3.2.	Espectro FTIR del sistema vítreo ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+}	20
3.3.	Coefficiente de absorción del sistema vítreo ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+}	21
3.4.	Espectro de excitación para el vidrio ANB y los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} monitoreado la emisión en 1060 nm.	24
3.5.	Espectro de emisión para los vidrios dopados con Nd^{3+} bajo excitación en 808 nm.	25
3.6.	Tiempo de vida para los vidrios ANB con contenidos de Nd^{3+} bajo una excitación de 808nm monitoreando la emisión en el nivel ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ en 880 nm.	26
3.7.	Ajuste del modo de Inokuti-hirayama para el vidrio ANB:2.0 Nd^{3+} , la línea en color negro s=6(d-d), color roja s=8 (q-q), color azul s=10 (q-q).	29

Índice de tablas

3.1. Transición, baricentro (nm), fuerzas de oscilador experimental (f_{exp} , $\times 10^{-6}$) y calculadas (f_{cal} , $\times 10^{-6}$), desviación cuadrática media (σ_{rms} , $\times 10^{-6}$), parámetros de Judd Ofelt ($\Omega_{i=2,4,6} \times 10^{-20} cm^2$), coeficiente de calidad espectroscópica (χ) para el vidrio ANB: 2.0Nd.	23
3.2. Comparativa de las fuerzas de oscilador experimentales y calculadas, parámetros de intensidad de Judd-Ofelt ($\Omega_{i=2,4,6} \times 10^{-20} cm^2$), parámetros de calidad espectroscópica χ para el vidrio ANB:2.0 Nd con otros sistemas reportados.	23
3.3. Transición, baricentro (nm), probabilidad de transición radiativa (A_R , s^{-1}), branching ratio (B_{cal}), branching ratio experimental (B_{exp}), probabilidad de transición radiativa total (A_T , s^{-1}) y tiempos de vida radiativa (τ_R , μs), longitud de onda del pico (λ_p , nm), ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{em}$, nm) y cross section estimulado ($\sigma_p \times 10^{-20} cm^2$) para el vidrio ANB: 2.0 Nd ³⁺	27
3.4. Comparativa de probabilidad de transición (A , s^{-1}), tiempo de vida radiativo (τ_R , μs), tiempo de vida radiativa experimental (τ_{exp} , μs), branching ratio (β_R) y eficiencia cuántica para diferentes vidrios dopados con Nd ³⁺	27
3.5. Parámetros de concentración, eficiencia de transferencia de energía, parámetros de transferencia de energía, radio crítico, distancia aleatoria.	29

Capítulo 1

Sólidos cristalinos

Es de conocimiento general que de los tres estados de agregación de la materia, el estado sólido es el más adecuado para el estudio de la física de materiales, por su practicidad. El estado sólido puede ser clasificado en sólidos cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos han sido ampliamente investigados y se caracterizan por su estructura ordenada a corto y largo alcance, alta simetría, puntos de fusión bien definidos. Por estas características son adecuados para diversas aplicaciones como fósforos luminiscentes[13], dispositivos optoelectrónicos [14], dispositivos fotovoltaicos [15] , diodos láser [16], etc. En los sólidos cristalinos los átomos o moléculas que los componen forman un arreglo tridimensional que se repite de manera idéntica en todo el material. Para su estudio se define una disposición periódica de puntos en el espacio denominada red. Este conjunto de puntos se caracteriza por un vector de posición de la forma:

$$r' = r + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

en la ecuación (1.1) los vectores “ a_1, a_2, a_3 ” son linealmente independientes y en la literatura se les conoce como vectores primitivos, mientras “ u_1, u_2, u_3 ” son coeficientes. Es de resaltar la invariancia traslacional de la red, es decir, su distribución espacial es la misma cuando se observa desde cualquier punto de referencia [17,18]. A este conjunto de puntos se asocia un conjunto de átomos o moléculas idénticos en composición y orientación, estos grupos se conocen como base. Finalmente la suma de la red y la base nos permitirán describir la estructura cristalina, un ejemplo de estructura cristalina es el cloruro de sodio (NaCl) que se presenta en la figura 1.1.

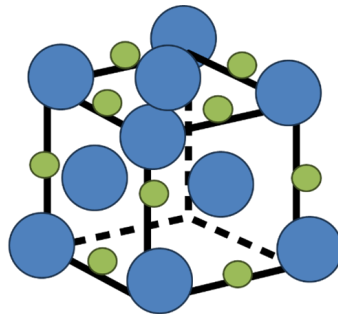


Figura 1.1: Diagrama de la estructura cristalina de cloruro de sodio.

1.1. Sólidos amorfos

Los sólidos amorfos no tienen una estructura bien definida por lo que sus átomos o moléculas constituyentes no presentan un orden a largo alcance. El ejemplo más común de materiales amorfos son los vidrios los cuales presentan simetría local que no preserva a largo alcance; carecen de un punto de fusión definido; experimentan una transición reversible de estado líquido al estado rígido: presentan patrones de difracción sin picos de alta intensidad, etc. Debido a sus características es utilizado en fabricación de lámparas [19] e instrumentos de laboratorio[20]. Es de resaltar que no hay una definición única de vidrio y a continuación mencionamos un par de ellas. Morrey afirmó que *“un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y que se mantiene de manera continua con este estado. A medida que se enfría, experimenta un cambio reversible en su viscosidad, alcanzando un grado tan elevado que puede considerarse rígido para fines prácticos”* [21]. La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (A.S.T.M. por sus siglas en inglés) menciona que *“un vidrio es un material inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado líquido sin experimentar cristalización”* [22]. Estas definiciones presentan similitudes y pueden resumirse de la siguiente manera. *“El vidrio es un material que exhibe un intervalo térmico de transición continuo entre su estado fundido y su estado rígido, el cual puede recorrerse de manera reversible en ambas direcciones sin experimentar un cambio de fase”* [23]. En los vidrios, los átomos o moléculas que los forman parecen ordenarse de forma aleatoria en el espacio, sin embargo esto no es así. Zachariasen [24], propuso cuatro reglas para la formación de vidrios a base de óxidos metálicos (AmOn). *“La primera menciona que el número de átomos de oxígeno que rodea al catión A debe ser pequeño. La segunda indica que cada átomo de oxígeno no debe estar enlazado a más de dos átomos de A. La tercera dicta que los poliedros de oxígeno solo deben compartir vértices y no aristas ni caras. Finalmente, la cuarta propone que cada poliedro oxigenado debe compartir al menos tres vértices con los demás poliedros”*. Tomando en consideración las definiciones previas, se puntualizan tres elementos necesarios para la formación del vidrio [23]:

1. Precursores inorgánicos a fundir: Son los compuestos químicos que funcionan punto de partida para la síntesis y elaboración de materiales a través de técnicas de fusión a altas temperaturas.
2. Temperatura de fusión: Es la temperatura donde la solución sólida es fundida, la temperatura de fusión dependerá de la estequiometría de los reactivos de partida, y en general, se explora a partir del punto fusión promedio de los precursores.
3. Velocidad de enfriamiento: es la velocidad en la que se enfría la masa fundida.

Como se ha observado, el vidrio no es algo fácil de definir, pero sí interesante de estudiar, debido a las diferentes aplicaciones que se pueden encontrar. En particular los vidrios de borato que presenta una alta transparencia y resistencia al calor, cambios de temperatura repentina, resistencia química siendo utilizado en materiales de laboratorio. Sin embargo, muestra un punto de fusión muy alto, una forma de reducirlo es añadiendo sodio debido a que su punto de fusión es más bajo. Obteniendo así un vidrio de borato de sodio, mostrando las características mencionadas con anterioridad, pero con la ventaja de crear materiales más resistentes y un menor punto de fusión. Además, al vidrio de borato de sodio se puede incorporar el aluminio, que funciona como estabilizante, que mejora la resistencia térmica, química y durabilidad, haciéndolo más adecuado para trabajos en específicos.

1.2. Lantánidos trivalentes

Los lantánidos o tierras raras son 15 elementos que pertenecen a la tabla periódica. En particular, el neodimio (Nd) presenta propiedades químicas y físicas adecuadas para su incorporación en vidrios y tener posibles aplicaciones en amplificadores de banda ancha [25], dispositivos optoelectrónicos [26], láseres en infrarrojo cercano [27], por mencionar algunas. El Nd^{3+} presenta una configuración electrónica $[xe]4f^46s^2$, mientras que su valencia más estable es Nd^{3+} . Se sabe que las transiciones intra-configuraciones 4f-4f son parcialmente permitidas según la interacción del ion Nd^{3+} con su entorno, por lo que sin la ayuda de una matriz adecuada no es posible generar de este tipo transiciones. El ion Nd^{3+} es conocido por su banda de absorción hipersensible ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, esta transición satisface las reglas de selección $\Delta J \leq 2$, $\Delta l \leq 2$ y $\Delta S = 0$, además de que el elemento de la matriz U^2 de esta transición es considerablemente más grande que U^4 y U^6 [28]. Lo cual implica que ion Nd^{3+} se ve influenciado en gran medida por una matriz. Por otra parte, el ion Nd^{3+} presenta una adecuada absorción en 808 nm relacionada a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, que concuerda con la emisión de diodos láser comerciales [27]. Por tal motivo es ideal para activar las tres emisiones principales del Nd^{3+} en 880, 1060, 1350 nm, relacionadas a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/9,13/2}$, respectivamente. Por estas cualidades el Nd^{3+} es un candidato adecuado para ser estudiado como dopante en vidrios de borato.

1.3. Breviario de técnicas de caracterización

1.3.1. Aproximación Born- Oppenheimer

La mecánica cuántica fue un punto crucial en física, ya que permitió entender los misterios de la física atómica. En química al no poder resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas complejos, se comenzó a calcular los movimientos electrónicos y nucleares por separado, considerando que la masa del núcleo es 1000 veces mayor a los electrones. Esto hace que los núcleos se muevan de manera lenta desde el punto de vista de los electrones y los electrones de manera más rápida desde el punto de vista del núcleo, esta observación llevó a Born y Oppenheimer a plantear una separación de variables en el hamiltoniano si se considera una molécula con N núcleos y n electrones, obteniendo lo siguiente [29]:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (1.2)$$

donde T_N representa la energía cinética de los núcleos, T_e es la energía cinética de los electrones, V_{NN} es la interacción entre los núcleos, V_{Ne} es la energía potencial debida a la interacción entre los núcleos y los electrones y V_{ee} es la energía potencial debida a la interacción de los electrones entre sí. Finalmente, al evaluar este hamiltoniano mediante la ecuación de Schrödinger, se observa que la energía total del sistema corresponde a la suma de los eigenvalores de energía de la interacción núcleo-núcleo (NN), electrón-núcleo (Ne) y electrón-electrón (ee). Por lo que la función de onda puede escribirse como el producto de $\psi_N(R_i)$ la parte nuclear y $\psi_e(R_i; r_j)$ la parte electrónica, como se ve en la ecuación (1.3) [29]:

$$\psi(R_i; r_j) \approx \psi_N(R_i) \psi_e(R_i; r_j) \quad (1.3)$$

Este resultado es de suma importancia puesto que indica que las contribuciones energéticas de los fenómenos físicos en los átomos presentan diferentes regímenes de energía, además, este resultado puede ser generalizado a moléculas. A partir de esta aproximación se pueden explorar los diferentes fenómenos físicos presentes en átomos y moléculas utilizando una radiación energética adecuada.

1.3.2. Interacción de la radiación con la materia

Las técnicas de caracterización se basan en aprovechar fenómenos como la absorción, transmisión y emisión de la energía. Estos fenómenos surgen de la interacción entre la radiación electromagnética y los constituyentes fundamentales de la materia: átomos y moléculas. Es importante mencionar que, la radiación está constituida por campos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí y además se propaga en el espacio a la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8$ m/s), presentando características duales de partícula y onda, dependiendo de cómo se observe o se mida. La luz viaja en forma de paquetes discretos de energía llamados fotones. Además, su energía se cuantifica según su longitud de onda (λ). Esta radiación se puede clasificar en diferentes intervalos de energía. Longitudes de onda de 10^{-12} m corresponden a partículas ionizantes (α , β , γ), mientras que para longitudes de onda de 10^{-9} m corresponde a rayos X, después de 200 a $380 \cdot 10^{-9}$ m se corresponde con el ultravioleta, después de 380 a $780 \cdot 10^{-9}$ m el intervalo del espectro visible, seguido por el espectro infrarrojo cercano y lejano que abarca de 2.5 a $50 \cdot 10^{-6}$ m, después siguen las microondas que abarcan 10^{-2} m y así hasta llegar a las ondas de radio del orden de decenas de metros [30]. El hecho de que la luz este bien caracterizada por la longitud de onda o número de onda, además de que diferentes mecanismos atómicos y nucleares se ven afectados según el régimen de energía utilizada, es de gran ayuda para la física de materiales, permitiendo estudiar las propiedades estructurales, vibracionales, ópticas y luminiscentes de los sólidos. A continuación, se describe un breve repaso por las técnicas de caracterización utilizados en el presente trabajo de tesis.

1.3.3. Difracción de sólidos cristalinos y amorfos

En 1912 W.L. Bragg desarrolló un método para determinar la dirección de los haces difractados por un cristal. Esta ecuación relaciona directamente la longitud de onda (λ), el orden de reflexión de los rayos X (n), la distancia interplanar (d) y el ángulo de reflexión (θ). La figura 1.2a presenta el recorrido de un conjunto de haces que viajan de una fuente lejana hacia un grupo de planos cristalinos. Se observa que los haces descritos por el vector \vec{r} inciden sobre el conjunto de los planos cristalinos espaciados a una distancia d . Los haces al incidir forman un ángulo θ con los planos. Si consideramos que los haces refractados descritos por el vector \vec{r}_0 emergen con un ángulo igual al de incidencia y con igual fase se puede establecer la siguiente relación [31]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1.4)$$

Que se conoce como ley de Bragg, en donde n son los planos de reflexión, λ es la longitud de onda, d la distancia interplanar y el ángulo máximo de reflexión θ . Los científicos Debye y Scherrer en 1916, llevaron un paso más allá las ideas de Bragg y proponen un método de análisis de cristales por rayos X que permite el uso de una sustancia en forma de polvo. Este mecanismo hoy se conoce como patrón de difracción de rayos X (XRD) [32]. La figura 1.2b presenta un ejemplo de perfiles de difracción para una muestra cristalina. Por otra parte, los materiales amorfos presentan patrones de difracción sin picos de alta intensidades con un predominio de una señal ruidosa. Debido a que en un material amorfo los contribuyentes principales se dispersan con un cierto grado de aleatoriedad, se observa un perfil de difracción ruidoso con una amplia banda en el intervalo de 20-30° en 2θ , relacionado a la dispersión de conglomerados de simetría local. La figura 1.2c presenta un ejemplo significativo de un perfil de difracción de una muestra amorfa. Para obtener los gráficos de rayos X para muestras cristalinas y amorfas a es a través de instrumentos denominados difactómetros. En la figura 1.2d se muestra un diagrama de un difractómetro de rayos X, que consta fuente de rayos X que usualmente se obtienen de un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, en donde se aceleran los electrones aplicando un voltaje e impactándolo sobre una muestra. A través de un goniómetro permite colocar la muestra en cualquier orientación del espacio para producir una difracción, en donde un detector registra y procesa la señal de los rayos X (Los rayos X difractados chocaran con una placa fotográfica para evitar daños en el detector). Finalmente se envía a una computadora para procesar la información y así obtener los espectrogramas de muestras cristalinas o amorfas [33].

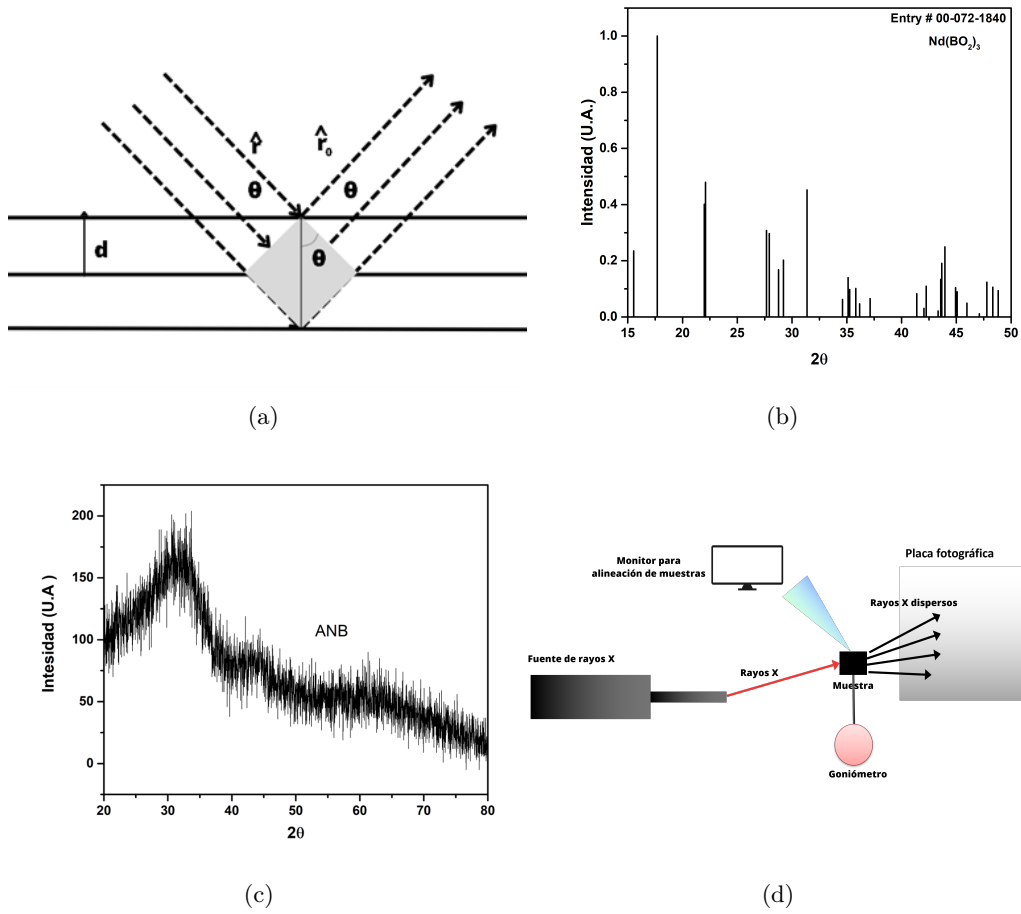


Figura 1.2: (a) Diagrama de difracción de rayos X por un conjunto de planos cristalino, (b) representación de patrones de rayos X para un material cristalino, (c) representación de patrones de rayos X para un material amorfo y (d) diagrama de un difractograma, adaptado de [33].

1.3.4. Espectroscopia FTIR

La espectroscopia FTIR se basa en el tratamiento de una señal mediante la transformada de Fourier. Este espectro permite identificar diferentes modos de vibración en la región infrarroja, su número de onda y su intensidad en unidades arbitrarias. En esta dirección, la técnica permite estudiar la interacción entre la radiación infrarroja y los grupos funcionales presentes en una muestra, lo que permite establecer el orden a corto alcance y los modos fonónicos relacionados. Este método opera en las diferentes regiones del espectro infrarrojo, abarcando un rango específico de las longitudes de onda. En la región 500-1500 cm^{-1} , se encuentra la región denominada huellas dactilares, la cual proporciona señales moleculares exclusivas de compuestos específicos que no son posibles de clasificar. Para la región de 1500 a 2000 cm^{-1} se encontrarán las principales vibraciones de los grupos funcionales [34] como se ve en la figura 1.3a. En la práctica la medición de FTIR se lleva a cabo a través de instrumentos no dispersivos que detectan y miden el número de onda. Para lo cual se necesita un dispositivo modulador de la radiación, siendo el más ideal el interferómetro de Michelson para obtener un interferograma [35]. En la figura 1.3b se muestra un interferómetro que consta de una fuente, un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo en movimiento que se traslada hacia adelante y hacia atrás. La radiación de la fuente golpea el divisor del haz y la separa en dos haces con dirección al espejo fijo y al espejo en movimiento. Los espejos fijos y móviles reflejan la radiación hacia el divisor de haz. Nuevamente, la mitad de esta radiación reflejada se transmite y la otra mitad se refleja en el divisor de haz, lo que da como resultado que un haz pase por una muestra y luego al detector y el segundo regrese a la fuente [34]. Así modulando la radiación para ser transmitida a la muestra y ser medida, siendo decodificada mediante la transformada de Fourier, para después con un ordenador adquirir y hacer tratamiento de los datos. Por lo general un espectro FTIR se presenta el porcentaje de transmisión (T %) versus el número de onda (cm^{-1}), por lo que la señal de interés presenta las bandas en sentido descendente. Con la finalidad de mejorar el análisis se transforman los datos en términos de número de onda versus absorción a través de una deconvolución de la señal mediante bandas gaussianas, como se acostumbra en esta técnica [34].

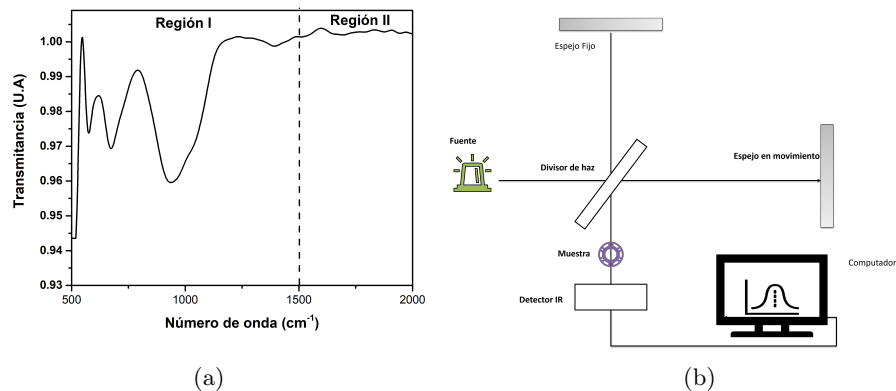


Figura 1.3: (a) Ejemplo de espectro FTIR de un sistema vitreo de boro y (b) esquema experimental de una medición FTIR adaptado de [36]

1.3.5. Espectroscopia de absorción óptica

La espectroscopia de absorción es una técnica de caracterización utilizada para determinar el borde de absorción, estimar las energías de brecha prohibida directa (E_g^d) e indirecta (E_g^i), determinar las transacciones electrónicas de los iones dopantes presentes en una matriz. Generalmente los espectros de absorción óptica abarcan las regiones ultravioletas 200-380 nm (UV), el espectro visible 380-780 nm (UV-Vis) y el infrarrojo cercano 780-2000 nm (NIR) [37]. Un ejemplo de un espectro de coeficiente de absorción se presenta en la figura 1.4a. Usualmente, los espectros de coeficiente de absorción son analizados en instrumentos llamados espectrofotómetros, los cuales están conformados por una lámpara para detectar espectros visibles e infrarrojos en el rango de 200 a 1400 nm. A través de la fuente de luz se lanza un haz que pasa por dos lentes ópticas a un monocromador que sirve para seleccionar la longitud de onda y escanear un rango de frecuencia, un soporte para analizar una muestra; una fotomultiplicadora para el rango UV-Vis y finalmente una computadora para registrar el espectro de absorción [28]. El Arreglo experimental se describe en la figura 1.4b. La descripción fenomenológica del fenómeno de la absorción es la siguiente: Cuando la radiación electromagnética incide sobre un material, interactuará con las nubes electrónicas de los átomos. Tomando en consideración estos elementos, la absorción dependerá de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos disponibles en los átomos. A través del espectro de absorción es posible determinar la distribución de la energía absorbida de un material, en función a su longitud de onda [36]. La absorción se define como “*El cuantificador de la cantidad de radiación que absorbe la muestra para cada frecuencia de la radiación*” [37]. Experimentalmente, se puede decir que, la intensidad de un haz después de atravesar un espesor diferencial dx se atenuará y se puede describir a través la ecuación (1.5). Donde I es la intensidad de la luz a una distancia x dentro del medio y α es el coeficiente de absorción. Al integrar la ecuación (1.5) se obtiene (1.6). Esta ecuación muestra una relación entre la luz incidente I_0 en función del espesor x y se le conoce como relación de Beer-Lambert [36]. Sin embargo, no es la forma más habitual de expresar dicha relación. En los trabajos experimentales, la ecuación (1.6) está constituida por logaritmos neperianos (1.7). Pasando la ecuación a logaritmos decimales por lo que la ecuación (1.8) donde $A(v)$ es la absorbancia de la muestra. Despejando el coeficiente de absorción la expresión nos queda como la ecuación (1.9) [28].

$$dI = -\alpha I dx \quad (1.5)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.6)$$

$$\ln \frac{I_0(v)}{I(v)} = \alpha(v)l \quad (1.7)$$

$$\log_{10} \frac{I_0(v)}{I(v)} = \frac{\alpha(v)l}{2,303} = A(v) \quad (1.8)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{2,303A(v)}{l} \quad (1.9)$$

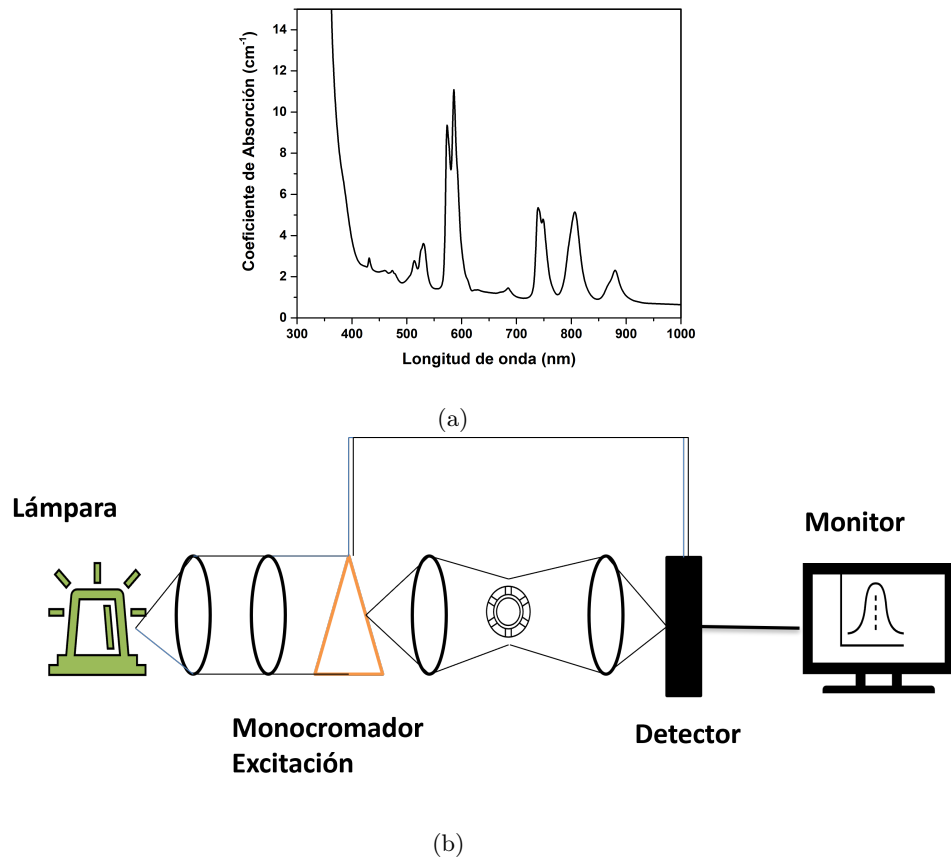


Figura 1.4: (a) Ejemplo de un espectro de coefiente de absorción del ion Nd^{3+} y (b) esquema experimental de espectroscopia de absorción óptica, adaptado de [36].

1.3.6. Teoría Judd-Ofelt

Como se ha explicado en la sección 1.2, las tierras raras presentan una configuración electrónica de la forma $[Xe]4f^n6s^2$ y su forma trivalente $[xe]4f^{n-1}$, en donde la energía de los electrones de la capa $4f^n$, puede describirse de forma aproximada con el hamiltoniano presentado en la ecuación (2.10) [38]:

$$H = H_c + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{cc} \quad (1.10)$$

donde H_c es un término relacionado con la interacción Coulombiana entre el electrón, el núcleo y el promedio de electrones que ocupan los orbitales cercanos al núcleo. H_c tendrá como solución una serie de estados caracterizados por los números cuánticos n (número cuántico principal) y l (número cuántico de momento orbital), que en el caso de los electrones de los iones de tierras raras en la capa $4f$ tendrán valores $n=4$ y $l=3$. El término H_{e-e} tiene en cuenta la interacción electrón-electrón, debido a la existencia de otros electrones en capas sin llenar. Para definirlo se utiliza el vector de momento angular orbital (L) y el espín total (S), siendo estos la suma vectorial de los números cuánticos orbitales y de espín de cada electrón, respectivamente. H_{s-o} se refiere a la interacción spin-órbita, asociado al campo magnético del electrón en el átomo. El hamiltoniano de interacción spin-órbita, H_{s-o} , solo rompe parcialmente esta degeneración, haciendo que los términos L y S dejen de ser una representación válida para determinar los niveles de energía. Para designar los nuevos estados, también conocidos como multipletes, ha de tomarse su suma vectorial, conocida como momento angular total J . El cuarto término H_{cc} se refiere al hamiltoniano relacionado con la interacción de cada electrón del ion de tierra rara con los átomos adyacentes cuando éste se aloja en un sólido, también conocido como campo cristalino [38]. En la figura 1.5a se puede observar de manera esquemática las interacciones descritas anteriormente, para los iones de tierras raras. Los niveles de energía se encuentran tabulados según el diagrama de Dieke, para los diferentes iones lantánidos y son presentados en la figura 1.5b. En este contexto B.R. Judd y G.S. Ofelt [39], postulan la teoría que describe las intensidades de emisión de los lantánidos trivalentes (RE^{3+}), explicando las transiciones intra-configuracionales $4f-f_4$ debido a la interacción de los lantánidos con el campo cristalino local. Además, esta teoría a través de los parámetros de intensidad Ω_i permite calcular parámetros radiativos como la probabilidad de radiativa (A_R), branching ratios calculado y experimental (B_{cal} , B_{exp}), cross section (σ), por mencionar algunas. Solo con el conocimiento del espectro de absorción, las concentraciones RE^{3+} presente y el índice de refracción [38].

Por otra parte, se sabe que las transiciones dipolo eléctrico de los iones lantánidos obedecen las reglas de selección $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2l$, las cuales son parcialmente permitidas debido a la presencia del campo cristalino, como ya se ha explicado. Esta teoría presenta un nivel de complejidad alto en el momento de realizar un análisis detallado, por lo que se tiene ciertas consideraciones para que la teoría Judd-Ofelt sea aplicada. La primera consideración menciona que la diferencia de energía entre estados de la configuración $4f^n$ es igual a la diferencia de energía entre los estados de configuración $4f^{n-1}5d$; la segunda condición indica que los distintos subniveles de Stark de cada multiplete están equipoladas y la tercera condición dice que el material en que se encuentra la RE^{3+} es ópticamente isotrópico[38]. La finalidad de esta metodología es determinar las intensidades $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, que se obtendrán de igualar la fuerza de oscilador experimental y fuerza de oscilador teórica mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Como primer paso se determina la f_{exp} que es fácil calcular a partir del espectro de absorción, esta fuerza de oscilador de magnitud adimensional, presenta la probabilidad de absorción o emisión de radiación electromagnética en las transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los iones de RE^{3+} y puede ser calculada mediante la expresión [39]:

$$f_{exp}(\psi J \rightarrow \psi' J') = \frac{mc^2}{\pi N e^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.11)$$

donde m es la masa del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío, N es la densidad de iones, e es la carga del electrón, $\bar{\lambda}$ es el centro de la banda de absorción y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción como

función de la longitud de onda. Por otra parte, para determinar las fuerzas de oscilador teórica se utiliza la siguiente expresión [31]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2j+1)\lambda} \left(\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right) \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle \psi J | U^i | \psi' J' \rangle|^2 \quad (1.12)$$

Donde n es el índice de refracción, h la constante de Planck, J el momento angular total del estado inicial de la transición, $|\langle \psi J | U^i | \psi' J' \rangle|^2$ son elementos de matriz reducida al cuadrado correspondientes a la transición $\psi J \rightarrow \psi' J'$ obtenidos de Carnall [40] y $\Omega_{i=2,4,6}$ son los parámetros de intensidad Ω_2 describe los efectos a corto alcance como el grado de asimetría y la covalencia, mientras que los parámetros Ω_4 y Ω_6 describen efectos a largo alcance y se relacionan con la viscosidad y la rigidez [38]. A partir de los parámetros de intensidad $\Omega_{i=2,4,6}$ es posible calcular la probabilidad de transición raditativa (A_R) que está determinada por la siguiente ecuación[42]:

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3h(2J+1)} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right) \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle \psi J | U^i | \psi' J' \rangle|^2 \quad (1.13)$$

donde e y ν son la carga del electrón y el número de onda de la transición. $|\langle \psi J | U^i | \psi' J' \rangle|^2$ es el elemento matricial reducido al cuadrado correspondiente a la transición raditativa ($\psi J, \psi' J'$), obtenido de Kaminskii [41]. Enseguida, la probabilidad de transición raditativa total es la suma de todas las probabilidades para las diferentes transiciones, denotada por la expresión (1.14) [42]. Después, se puede calcular el branching ratio siendo la medida de la relación entre la intensidad relativa de una transición y la intensidad total de todas las transiciones, el cual es estimado según la ecuación (1.15) y tomando a ecuación (1.14) es posible obtener el tiempo de vida radiativo (τ_R) definido por el tiempo en el que los electrones se encuentran en el estado excitado y corresponde a la siguiente ecuación (1.16) [43]. Otro parámetro radiativo importante es el cross section (σ), el cual describe la probabilidad de encontrar un ion excitado en un elemento de área y es calculado según la ecuación (1.17). En donde λ_p^4 es la longitud de onda para cada transición, c la velocidad de luz, n el índice de refracción, $\Delta\lambda_{em}$ el ancho de banda efectivo para cada banda, siendo $\Delta\lambda_{em} = \int I(\lambda) d\lambda / I_p$. La eficiencia cuántica de la fluorescencia se puede calcular mediante la relación (1.18). En donde τ_{exp} es el promedio de tiempo de vida, dado por la siguiente expresión $\tau_{exp} = \int t I(t) dt / \int I(t) dt$ [43].

$$A_T = \sum_{\psi' J'} A(\psi J, \psi' J') \quad (1.14)$$

$$B_R = (\psi J, \psi' J') = \frac{A(\psi J, \psi' J')}{A_T} \quad (1.15)$$

$$\tau_R = \frac{1}{A_T} \quad (1.16)$$

$$\sigma(\lambda)(\psi J, \psi' J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{em}} A(\psi J, \psi' J') \quad (1.17)$$

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} \quad (1.18)$$

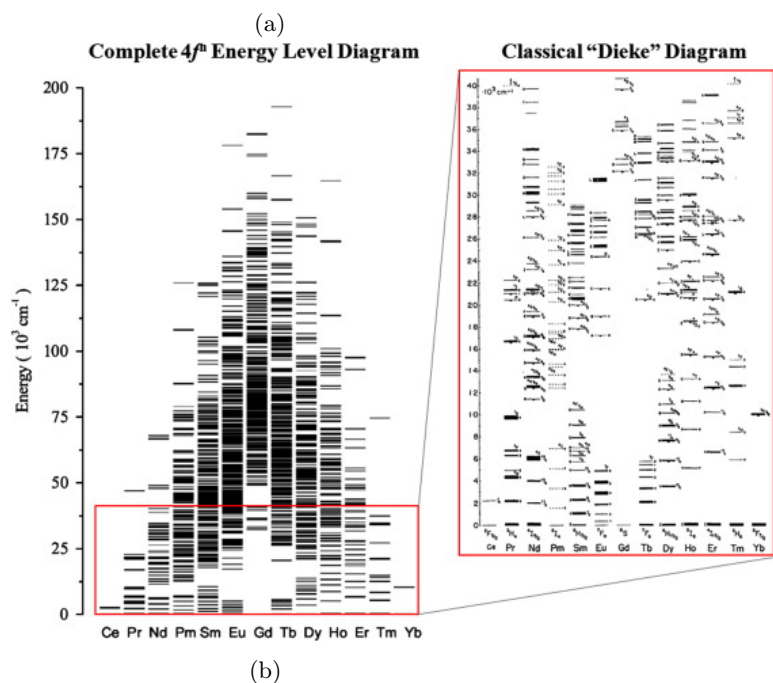
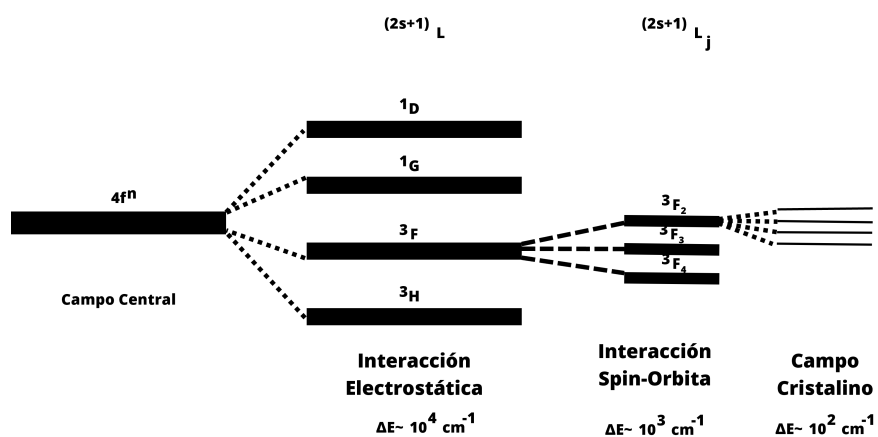


Figura 1.5: (a) Efecto de las interacciones electrostatica, spin-orbita y campo cristalino sobre un ion lantánido adaptada de [38] y (b) niveles de energía de los lantánidos trivalentes, tomada de [39].

1.3.7. Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso que ocurre por la recombinación radiativa de los electrones excitados y para que sea eficaz deben de dominar sobre las recombinaciones no radiativas [36]. Es decir, después de la absorción, el material se encuentra en un estado de mayor energía al estado base y emitirá el exceso de energía en forma de radiativa hasta llegar a su estado original. La luminiscencia se puede distinguir en fenómenos diferentes como la fluorescencia con tiempo de emisión es de 10^{-9} - 10^{-6} segundos y la fosforescencia en un intervalo de 10^{-3} a 100 segundos[45]. La espectroscopia de fotoluminiscencia permite estudiar la emisión de luz en materiales y los niveles electrónicos involucrados en la generación de estas emisiones. Esta metodología se basa en la excitación de muestras mediante luz, lo que provoca la emisión de fotones en un material. Se convertirá la señal óptica en una señal eléctrica para ser procesada por dispositivos electrónicos. A través de este procedimiento podemos obtener información sobre los espectros de emisión y excitación. Lo que permitirá comprender la estructura electrónica y el comportamiento de algún material [44].

1.3.8. Espectroscopia de excitación y emisión

El espectro de emisión se refiere a la intensidad de luz emitida en función de la longitud de onda. Es decir, representa la luz emitida por un material después de la excitación. Además, proporciona información sobre la eficiencia de la emisión y las propiedades ópticas del material. Por otro lado, el espectro de excitación que censa la intensidad luminiscente de una muestra, con una longitud de onda fija, para un intervalo de longitudes de onda menores que la longitud fija. Este espectro proporciona información sobre los niveles de energía del material y su estructura electrónica, también delimita las longitudes de onda óptimas para excitar el material[44]. La manera de medir los espectros de excitación y emisión es a través de los equipos llamados espectrofluorímetros y está compuesto por una lámpara de xenón, un monocromador de excitación, monocromador de emisión, un detector y una computadora para registrar los espectros de emisión y excitación. En la figura 1.6 se puede ver el arreglo experimental [36]. En los espectros de emisión, la longitud de onda es fija y la intensidad de luz se medirá en diferentes longitudes que será escaneada con el monocromador de emisión, mientras que los espectros de excitación el monocromador de emisión es fijo en cualquier longitud de onda, pero la longitud de excitación explora cierto rango espectral [36].

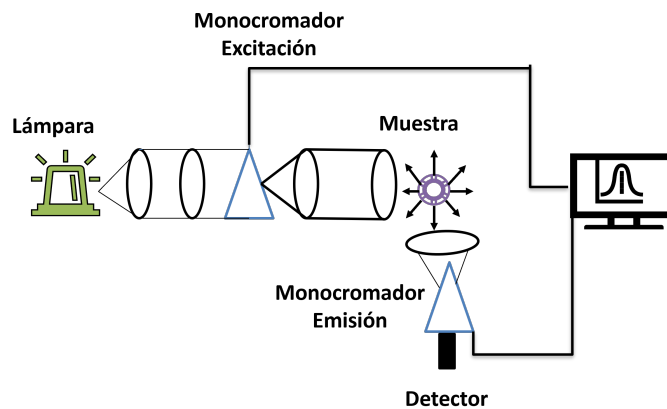


Figura 1.6: Diagrama de un espectrofluorímetro, adaptado de [36].

1.3.9. Tiempo de vida media

El tiempo vida media son las recombinaciones electrónicas con un tiempo de latencia en función de recombinaciones radiativas y no radiativas. Como ya se adelantó en la sección anterior, conocer el tiempo de vida promedio, sirve para determinar el tipo de luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia con la que se trabaja. La forma de medir este proceso es hacer incidir sobre una muestra radiación pulsada, ya sea mediante una lámpara o láser en donde se supone que existe una población N de electrones en el estado excitado y el decaimiento esta dado por la ecuación (1.19), en esta ecuación $N(t)$ es el número de moléculas excitadas en el tiempo t después de la excitación, γ y k es la proporción de decaimientos radiativos, no radiativos respectivamente. Tomando $N(t)=N_0$ en el tiempo $t=0$ y resolviendo la ecuación (1.20). donde $\tau = (\gamma + k)^{-1}$ es el tiempo de vida en el estado excitado [44].

$$\frac{dN}{dt} = -(\gamma + k) N \quad (1.19)$$

$$N(t) = N_0 \exp(t/\tau) \quad (1.20)$$

1.3.10. El Modelo de Inokuti-Hirayama

El modelo de Inokuti-Hirayama, es una formulación teórica, que trata de explicar el proceso de transferencia de energía entre iones. El modelo está basado en mediciones de tiempo de vida de iones donantes (d) que son excitados en presencias de iones aceptores (a). En donde se analiza el tiempo de vida de recombinación. Este modelo plantea una explicación para el intercambio de energía entre iones $b \rightarrow a$ [46]. “*Los estudios experimentales de transferencia de resonancia en un sistema condensado se han realizado con mayor frecuencia a través de mediciones de luminiscencia: las moléculas donantes se excitan en presencia de moléculasceptoras, y el rendimiento de luminiscencia del donante y/o el aceptor y el tiempo de decaimiento de la luminiscencia del donante se miden como funciones. de la concentración del aceptor [46].*” Para esto se considera un sistema con los iones donantes y aceptores de manera aleatoria y su interacción se limitará a distancias cercanas en un medio inerte. Además, el intercambio de energía ocurre principalmente a través de interacciones electrostáticas entre los iones. El modelo se aplica bajo las siguientes consideraciones [46]:

1. El movimiento de traslación browniano de todas las moléculas es lo suficientemente lento como para que se pueda considerar que cada proceso individual de transferencia de energía ocurre a una distancia definida entre el donante y el receptor.
2. La constante de velocidad para la transferencia de energía se considera independiente de la orientación molecular. Esta suposición es permisible cuando se puede usar la constante de velocidad promediada sobre la orientación molecular.
3. La transferencia de energía ocurre solo de un donante a un aceptor o en el caso de un solo dopante se considera una muestra de mínima concentración.

Considerando los puntos anteriores, tenemos que la probabilidad de encontrar un ion donador, que transfiera una energía a n receptores alrededor de una distancia R_k dentro de un volumen es finito dada por la ecuación (1.21) [46]. Considerando una escala macroscópica, la intensidad luminiscente $I(t)$ deber ser proporcional a la probabilidad $\rho(t)$ en un volumen esférico suficientemente grande por lo que (1.21) puede reescribirse como (1.22) que describe el modelo de Inokuti-Hirayama. Este modelo generalmente se ajusta a una curva de decaimiento no exponencial para explicar la transferencia de energía entre un ion aceptor y donador [47]. En donde I_0 es la intensidad en $t=0$, t es el tiempo, τ_0 es el tiempo de vida media del vidrio con menor concentración, γ_s es el parámetro de transferencia, teniendo casos particulares en donde $s=6,8,10$ que corresponde a dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente, el cual está dado por la ecuación (1.23) donde ρ_a y R_c son las concentraciones de aceptores y $\Gamma(1 - 3/s)$ es la función para las interacciones dipolares $s=6,8,10$. La ecuación (1.24) permite estimar la eficiencia de recombinación de un ion donador a un ion aceptor. La ecuación (1.25) define la distancia entre los iones para una distribución homogénea, donde ρ_a es la concentración de aceptores [48].

$$\rho = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{k=1}^N \exp[-tn(R_k)] \quad (1.21)$$

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{t}{\tau} - \gamma_s t^{3/s}\right) \quad (1.22)$$

$$\gamma_s = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \rho_a \frac{R_c^3}{\tau^{3/s}} \quad (1.23)$$

$$\eta = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_0} \quad (1.24)$$

$$D_{ran} = 2\left(\frac{3}{4\pi\rho_a}\right)^{1/3} \quad (1.25)$$

Capítulo 2

Metodología Experimental

2.1. Desarrollo experimental

A continuación, se presentan los reactivos, equipos y el desarrollo experimental para la fabricación y análisis de los vidrios. Los reactivos utilizados para este trabajo son Al_2O_3 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 obtenidos de la empresa SIGMA-ALDRICH, todos con una pureza superior al 98 %. Es de resaltar que el Na_2CO_3 , H_3NO_3 son utilizados como fuentes de Na_2O y B_2O_3 , respectivamente. Para tal fin se consideran las siguientes reacciones químicas asistidas por temperatura:



Para la elaboración de la matriz se propone una razón molar de 10-70-20 mol %, para los compuestos Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 , respectivamente, teniendo así un vidrio invertido de borato. Nombrando al vidrio matriz ANB. Posteriormente, el vidrio ANB es dopado con Nd^{3+} variando la concentración de pasos de 0.1, 0.5, 1.0, 2.0,3.0, 4.0 %, utilizando el $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente para el Nd^{3+} . La elaboración de los vidrios se realizó de la siguiente manera, se pesaron los reactivos en una báscula digital, posteriormente se colocaron en un mortero de ágata para homogenizar la mezcla de forma rigurosa, para después verter la muestra en un crisol tipo copela (Si-Mg), para fundirlo en un horno eléctrico a 1200°C por 2 horas. Después de este proceso se procede a extraer la muestra, vertiéndola en un molde de acero inoxidable, en donde se aplanó y se enfrió abruptamente para alcanzar una estabilidad térmica y estructural. Los vidrios obtenidos presentan una forma de disco con un radio 0.5 cm, un espesor 0.3 cm y un peso promedio de 0.72 gr, además se observa que todos los vidrios son altamente transparentes, con una coloración azul tenue que se acentúa en función al contenido de Nd^{3+} . Las muestras obtenidas son presentadas en la figura 2.1. Como una primera caracterización, se estimó el volumen del vidrio a ANB y los vidrios ANB con diferentes concentraciones de Nd^{3+} , obteniendo así un volumen promedio de 0.29 cm^3 . A través de la espectroscopia EDS se calculó el porcentaje en peso del Nd^{3+} para el vidrio ANB:2.0 Nd, teniendo un 2.1 % de Nd^{3+} , después se calculó el peso en gramos a partir del peso del vidrio y se realizó una relación de proporcionalidad con el peso atómico del Nd^{3+} . Para después ser multiplicado por el número de Avogadro, obteniendo así, un valor de 5.84×10^{19} , realizando el cociente entre el volumen se estima una densidad de iones de $N=2.0 \times 10^{20} \text{ ion/cm}^3$. Por otra parte, se estima el índice de refracción utilizando un láser de 405 nm y ley de Snell, se obteniendo un valor de $n = 1.56$, el cual es similar al reportado en vidrios de borato de sodio [49].



Figura 2.1: Conjunto de vidrios obtenidos, matriz ANB y vidrios ANB con diferentes contenido de Nd^{3+} .

2.2. Dispositivos utilizados en la caracterización

En la parte estructural se trabajó con un difractómetro Bruker con hendidura de divergencia motorizada, contando con una fuente de rayos X, un tubo de descarga con ánodo de cobre ($K\alpha_1 = 0.1540 \text{ \AA}$) y un goniómetro D8, que permite analizar muestras de polvos para estudiar el orden atómico a corto y largo alcance para una estructura cristalina y amorfa.

En el estudio vibracional, se empleó la espectroscopia FTIR, en donde se usó un FTIR Bruker Equinox55, con características como un intervalo de frecuencia de $370\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, una resolución de 0.5 cm^{-1} , apoyada con el software OPUS/IR. Para propiedades de absorción se usó un espectrofotómetro Cary 5000, en donde se estudió la espectrometría de absorción óptica que compara dos haces, uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra, detectando la diferencia de intensidades respecto a la longitud de onda; con ello pueden identificarse la absorción de energía. El equipo realiza los espectros de transmisión y reflexión, especular y difusa, de muestras sólidas y líquidas, en el rango $200\text{-}3000 \text{ nm}$ de longitud de onda. En la parte óptica fue un espectrómetro de luminiscencia FLS1000 Edinburgh, que modula la fluorescencia y fosforescencia para medir espectros desde el ultravioleta hasta el rango espectral del infrarrojo medio y tiempos de vida que abarcan desde nanosegundos hasta segundos. La FLS1000 viene de serie con una lámpara de arco de xenón libre de ozono de 450 W que cubre un rango de 200 nm a $>1000 \text{ nm}$.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

A través de la técnica de difracción de rayos X, se obtienen los patrones de difracción del vidrio ANB y los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} (ANB: $x\text{Nd}$, $x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ y 4.0 % mol) y se muestran en la figura 3.1. Se observa que los patrones de difracción no presenta picos bien definidos. A pesar del alto contenido de Nd (4mol %) además del alto contenido de Nd^{3+} no se logran formar fases cristalinas o subfases cristalinas relacionadas al $\text{Nd}_3(\text{BO}_2)_3$ [42]. Este hecho evidencia de una estructura amorfa de los vidrios con su alta solubilidad dopante superior al 4% molar. También se observa en los difractogramas presentan una amplia banda alrededor de $2\theta=32^\circ$ en donde incrementa la anchura de las bandas relacionada a un incremento en la fracción amorfa hasta con un contenido de 4.0% molar de Nd relacionada a la dispersión de un conjunto de estructuras moleculares de un orden de corto alcance, posiblemente referente a unidades estructurales de borato presentes en el vidrio, que se estudiará más adelante mediante espectroscopia FTIR.

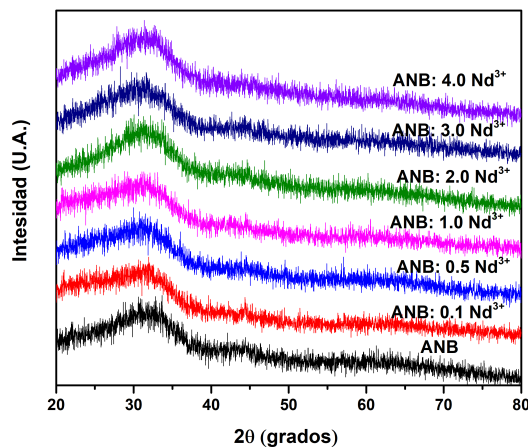


Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X para el vidrio ANB y los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} .

3.2. Espectroscopía FTIR

La figura 3.2 muestra el espectro FTIR monitoreado en el intervalo de 600 a 2000 cm^{-1} . Para el vidrio ANB y los vidrios con diferente contenido de Nd (ANB: xNd, $x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ y 4.0 % mol). El espectro es seccionado en cuatro regiones que revelan los grupos funcionales presentes en los vidrios, relacionadas a:

- En la región I, en el intervalo de 600 a 800 cm^{-1} , se puede observar la presencia de grupos de borato como piroborato y ortoborato.
- En la región II definida de 800 a 1200 cm^{-1} , presenta una banda centrada alrededor de 931 cm^{-1} y es relacionada a vibraciones simétricas y asimétricas de tetraedros borato BO_4 .
- En la región III, que va de 1200 a 1600 cm^{-1} , se muestra los grupos vibracionales de triedros de borato BO_3 .
- En la región IV de 1600 a 2000 cm^{-1} se observa las vibraciones del grupo funcional O-H de la humedad presente en la medición.

Las asignaciones de los grupos corresponden con lo presentados por G. Lakshminarayana y et al, B. Karthikeyan y et al [50,51]. Además, la espectroscopia FTIR muestra que la composición predominante en los vidros ANB es el grupo funcional vibracional BO_4 .

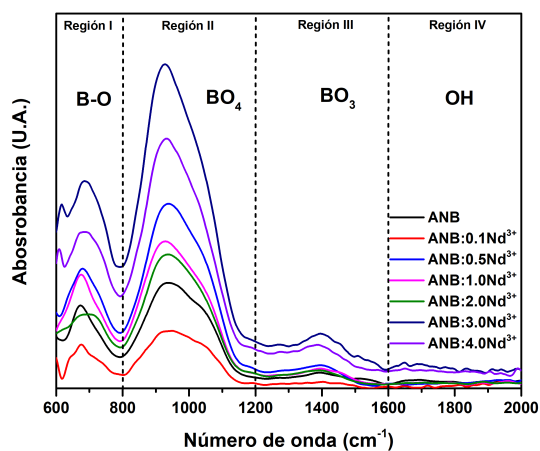


Figura 3.2: Espectro FTIR del sistema vitreo ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} .

3.3. Espectroscopia de absorción óptica

En la figura 3.3 se muestran los espectros de coeficientes de absorción para el vidrio ANB y los vidrios ANB dopados con diferente contenido de Nd^{3+} (ANB: xNd, $x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ y 4.0 % mol). El espectro es adquirido en el intervalo de 300 a 1000 nm a temperatura ambiente. Se puede observar que el borde de absorción se encuentra alrededor de 400 nm, lo que concuerda con el band gap directo 3.58 eV e indirecto 3.39 eV de la matriz calculado de [42], además de no verse afectado por el contenido de Nd. También, se muestran 9 picos de absorción en 432, 462, 530, 585, 620, 680, 740, 808, 880 nm, relacionado a las transacciones electrónicas del Nd^{3+} : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, ({}^2D, {}^2P)_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + 4G_{11/2}, {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{11/2}, {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}, {}^2H_{11/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2}$, respectivamente [42]. Todas las bandas muestran características similares entre ellas y es de resaltar un incremento en su amplitud en función del contenido de Nd^{3+} . Se observa que la banda de mayor intensidad se encuentra en 585 nm que está relacionada a la hipersensibilidad de la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, esto se debe a que respeta la regla de selección $\Delta S = 0, \Delta L \leq 2, \Delta J \leq 2$ [42] por lo que se ve fuertemente influenciada por el campo ligante. Además, se observa que la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ también muestra una alta intensidad encontrándose alrededor de 808 nm, por lo que es adecuada para activar al Nd con los diodos láser comerciales. Para el cálculo de los parámetros Judd-Ofelt se emplea el vidrio dopado con 2.0 mol% de Nd^{3+} debido a que presenta la emisión máxima de Nd^{3+} (como se verá más adelante).

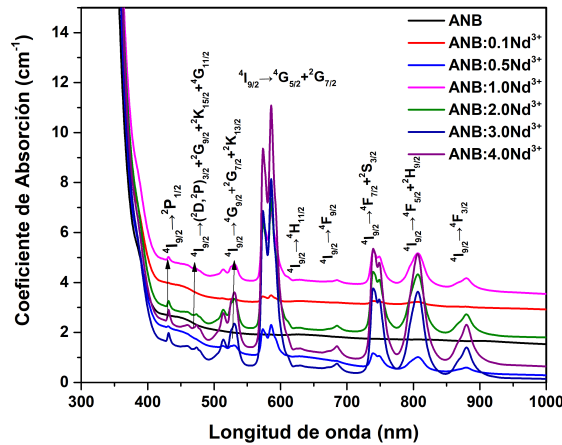


Figura 3.3: Coeficiente de absorción del sistema vitreo ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} .

3.4. Análisis de teoría Judd-Ofelt

Para el análisis de los parámetros de intensidad $\Omega_{i=2,4,6}$ se consideró el espectro de absorción de la muestra ANB:2.0Nd³⁺ para realizar el análisis Judd-Ofelt. Partiendo de esta información, se calculan las fuerzas de oscilador experimental (f_{exp}) y las fuerzas de oscilador calculadas (f_{cal}) para cada transición presente en el espectro de coeficiente de absorción, mediante las ecuaciones (1.11) y (1.12), respectivamente. Enseguida, se realiza un ajuste de mínimos cuadrados con los valores de f_{exp} y f_{cal} y a partir de esto se calculan las intensidades de Judd-Ofelt ($\Omega_{i=2,4,6}$). Los valores obtenidos de la fuerza experimental, fuerzas calculadas, desviación cuadrática media, intensidades de Judd-Ofelt y parámetro de calidad espectroscópica (χ) son presentados en la tabla 3.1. Podemos observar gran similitud en los valores obtenidos y la pequeña diferencia observada es aceptable según la desviación cuadrática media obtenida $\sigma_{rms} = 0,29 \times 10^{-6}$. Es de resaltar que los valores de fuerza de oscilador experimental y teóricos predominantes son los relacionados a la transición hipersensible (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$) ubicada en 585 nm. Al comparar los resultados obtenidos de las fuerzas de oscilador experimental ($f_{exp}=18.84$) y teóricas ($f_{cal}=18.86$) para la transición hipersensible con los reportados en la literatura, se observa que son superiores a los reportados en vidrios de bario bismuto y telurio $f_{exp}=9.05$, $f_{cal}=9.11$ [52], flouoroborato de litio y bario $f_{exp}=10.74$, $f_{cal}=10.79$ [53], Mientras que similar a los vidrios de borato de bario plomo y aluminio $f_{exp}=18.80$, $f_{cal}=19.82$ [54], flouoroborato de calcio $f_{exp}=19.80$, $f_{cal}=19.86$ [55], pero inferior al sistema de telurio de tungsteno de plomo $f_{exp}=23.23$, $f_{cal}=22.82$ [56].

De igual forma en el contexto de la teoría de Judd Ofelt el parámetro $\Omega_2=5.49$, brinda información acerca de la simetría local en el retículo vitreo donde se incorpora el ion Nd³⁺ en donde se asume que los principales grupos vibracionales BO₃ y BO₄ presentan una alta simetría. Mientras $\Omega_4=2.71$ y $\Omega_6=3.67$ parámetros relacionados a orden largo alcance, sugieren que la rigidez de la matriz predomina respecto a su viscosidad. En esta dirección se calcula el parámetro de calidad espectroscópica $\chi=0.74$ a través del cociente de los parámetros Ω_4 y Ω_6 . Se sabe que este parámetro permite discernir entre las emisiones en 880 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) y 1060 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) nm. Por lo que si $\chi < 1$ se dice que la transición en 1060 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) nm predomina, mientras que si $\chi > 1$ predomina la transición 880 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) nm. Es claro que el valor obtenido $\chi = 0.74$ para la muestra ANB: 2.0Nd sugiere que el vidrio tiene una emisión predominante en 1060 nm, lo que nos permite comenzar a pensar que la muestra ANB:2.0 Nd puede ser adecuada para aplicaciones láser 1.06 μ m. Una comparativa de la tendencia de los parámetros de Judd-Ofelt y el parámetro de calidad espectroscópica son presentados en la tabla 3.2. .

Transición	Baricentro	f_{exp}	f_{cal}
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	880	1.53	1.43
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	809	4.98	5.34
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^2S_{3/2}$	738	5.05	4.84
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	685	0.29	0.41
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	629	0.01	0.11
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + 2G_{7/2}$	585	18.84	18.86
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2}$	531	4.49	4.14
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2}$	431	1.06	0.70
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$	360	0.36	0.35
σ_{rms}		0.28	
Ω_2		5.49	
Ω_4		2.71	
Ω_6		3.67	
χ		0.74	

Tabla 3.1: Transición, baricentro (nm), fuerzas de oscilador experimental ($f_{exp}, \times 10^{-6}$) y calculadas ($f_{cal}, \times 10^{-6}$), desviación cuadrática media ($\sigma_{rms}, \times 10^{-6}$), parámetros de Judd Ofelt ($\Omega_{i=2,4,6} \times 10^{-20} cm^2$), coeficiente de calidad espectroscópica (χ), para el vidrio ANB: 2.0Nd.

Sistema	f_{exp}	f_{cal}	Ω_2	Ω_4	Ω_6	χ	Tendencia	Referencias
ANB:2.0 Nd ³⁺	18.84	18.86	5.49	2.67	3.67	0.74	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	[Este trabajo]
Bario bisumuto y telurio	9.05	9.11	1.98	0.88	1.83	0.48	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	[52]
Fluoroborato de litio y bario	10.74	10.79	3.52	4.35	4.28	0.98	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	[53]
Borato de bario plomo y aluminio	18.80	19.82	5.77	3.68	4.01	0.91	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	[54]
Fluoroborato de calcio	19.82	19.86	4.37	4.50	6.48	0.70	$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$	[55]
Teluratos de tungsteno de plomo	23.23	22.82	2.60	3.91	3.59	1.08	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	[56]

Tabla 3.2: Comparativa de las fuerzas de oscilador experimentales y calculadas, parámetros de intensidad de Judd-Ofelt ($\Omega_{i=2,4,6} \times 10^{-20} cm^2$), parámetros de calidad espectroscópica χ para el vidrio ANB:2.0 Nd con otros sistemas reportados.

3.5. Espectroscopia de excitación

En la figura 3.4, se muestra los espectros de excitación monitoreando la emisión en 1060 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) del vidrio ANB con diferentes contenidos de Nd (ANB: x Nd, x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 % mol). El espectro fue medido de 300 a 900 nm y se identificaron 11 bandas, que se sitúan alrededor de 359, 384, 431, 474, 530, 585, 630, 684, 739, 809, 879 nm, relacionadas a las transiciones electrónicas ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, ({}^2P, {}^2D)_{3/2}, {}^2P_{1/2}, {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{11/2} + {}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2}, {}^4G_{9/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2K_{13/2}, {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}, {}^2H_{11/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2}$, respectivamente [42]. Además, se observa que hay más bandas que promueve transiciones del estado base al estado excitado que las que se observan en el espectro de abasorción. Siendo las transiciones ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, ({}^2P, {}^2D)_{3/2}$. Esto se debe a que el espectro de excitación mide la intensidad de luz absorbida por una muestra en función de una longitud de onda específica. También, se observa que la forma de línea de los espectros muestra características similares y la intensidad de las bandas crecen en intensidad hasta la muestra con 2.0 %mol de Nd^{3+} para después decrecer. Este comportamiento se relaciona a saturación por concentración (quenching) en el sistema. A partir de este espectro se selecciona como longitud de onda de excitación a 808 nm correspondiente al diodo laser comercial.

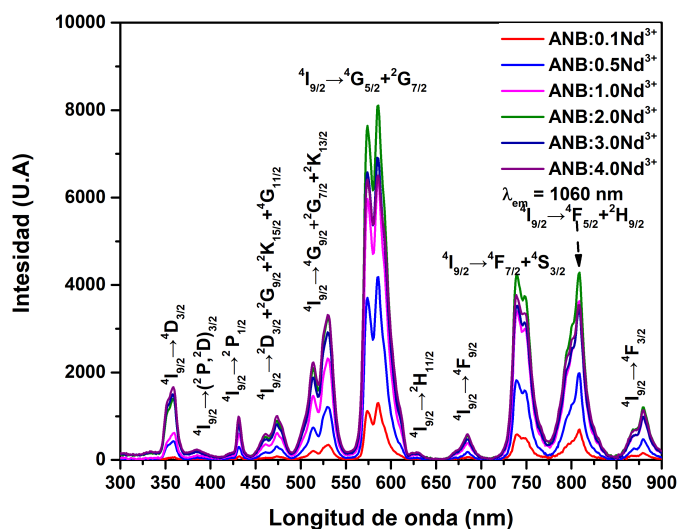


Figura 3.4: Espectro de excitación para el vidrio ANB y los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} monitoreado la emisión en 1060 nm.

3.6. Espectroscopia de emisión

La figura 3.5 despliegan los espectros de emisión para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd (ANB: x Nd, x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 % mol), bajo una excitación de 808 nm. Se muestran tres bandas similares que corresponden a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ centradas en 882, 1060 y 1331 nm con distinta amplitud en función al contenido de Nd [42]. Se observan que las bandas crecen hasta un contenido de 2 % mol de Nd^{3+} posteriormente se atenúan con una mayor concentración de Nd^{3+} . La reducción se debe al dominio de las transiciones no radiativas sobre las radiativas, debido principalmente a la reducción a la distancia interatómica de Nd-Nd. En todos los casos la banda dominante se sitúa en 1060 nm, lo cual la hace más adecuada para aplicaciones láser y es consistente con lo observado en la teoría de Judd-Ofelt.

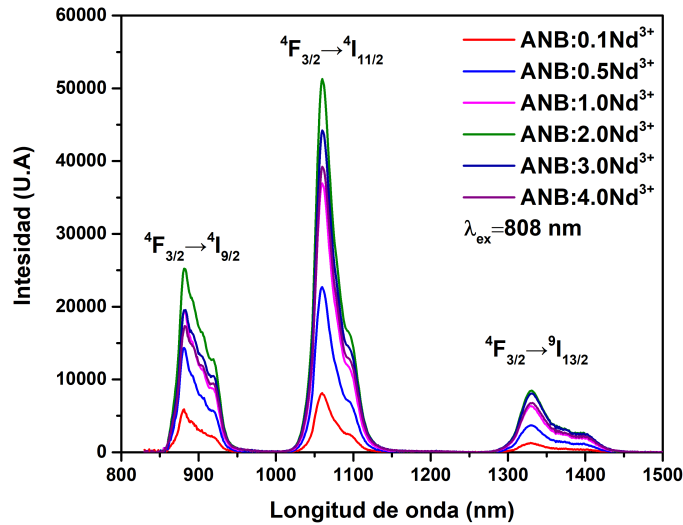


Figura 3.5: Espectro de emisión para los vidrios dopados con Nd^{3+} bajo excitación en 808 nm.

3.7. Tiempo de vida media

En la figura 3.6, se muestran los tiempos de decaimiento para los vidrios dopados con Nd (ANB: x Nd, x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 % mol), bajo una longitud de onda de excitación de 808 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) y monitoreado la emisión de 881nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$), en un intervalo de 0 a 1000 μs . En la Tabla 4.5 se encuentran los valores de τ_{ave} en donde se observa que disminuye de 199.50 a 117.35 μs a medida que aumenta el contenido de Nd^{3+} como se ve en la tabla 3.5.

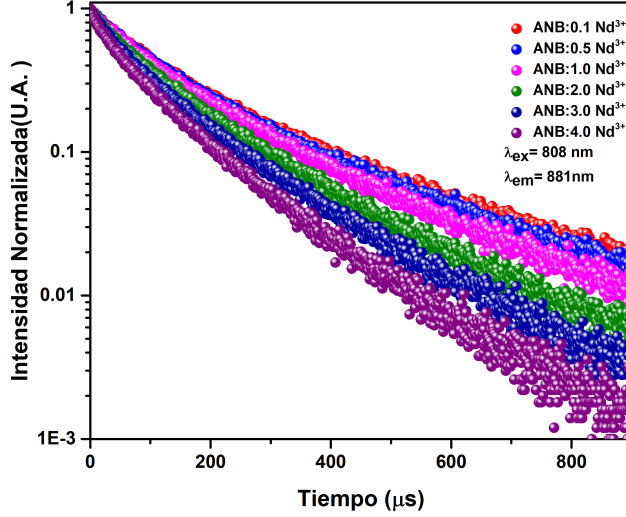


Figura 3.6: Tiempo de vida para los vidrios ANB con contenidos de Nd^{3+} bajo una excitación de 808nm monitoreando la emisión en el nivel ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ en 880 nm.

3.7.1. Parámetros radiativos

Según se ha descrito en el análisis del espectro de emisión, el vidrio ANB: 2.0 Nd presenta las intensidades de emisión óptimas. Tomando esto en consideración, se procede analizar las propiedades radiativas, como la probabilidad de emisión radiativa (A_R), branching ratio calculado (B_{cal}) y experimental (B_{exp}), cross section de emisión (σ) y tiempo de vida radiativo (τ_R), mediante los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, a través de las ecuaciones (1.13 a 1.18). En el espectro de emisión se observa que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ubicada en 1060 nm es la que más predomina respecto a las demás transiciones como se infería con coeficiente de calidad espectroscópica. A partir de la ecuación (1.13) se calcula la probabilidad radiativa para las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ obteniendo así $A=747.66 \text{ s}^{-1}$, $A=964.11 \text{ s}^{-1}$, $A=201.55 \text{ s}^{-1}$. A partir de estas tres transiciones se calcula la probabilidad de transición total por la ecuación (1.14), obteniendo $A_T=1913.32 \text{ s}^{-1}$. Considerando este valor, es posible calcular el tiempo de vida radiativo, que no es más que el inverso de A_T . Para la muestra ANB: 2.0Nd se obtiene que el tiempo de vida radiativo es $\tau_R=523 \text{ } \mu\text{s}$. El valor β_{cal} y β_{exp} para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ muestra una diferencia mínima siendo de 0.50 y 0.55 respectivamente, teniendo un alto potencial como emisor láser, como se ve en la tabla 3.3. En la tabla 3.4 se muestra la comparativa de los parámetros radiativos calculados para el vidrio ANB: 2.0 Nd, con sistemas diferentes dopados con 1.0 o 2.0 % mol Nd. Al comparar los resultados de la probabilidad de transición radiativa $A_T=1913.32 \text{ s}^{-1}$ con lo reportado en la literatura se observa que es mayor al sistema de fluoroborato de litio y bario $A_T=980 \text{ s}^{-1}$ [53], pero menor a los vidrios de bario bismuto telurio $A_T=2564 \text{ s}^{-1}$ [52], borato de bario plomo y aluminio $A_T=2526.20 \text{ s}^{-1}$ [54], fluoroborato de calcio $A_T=3522 \text{ s}^{-1}$ [55] y telurato de tungsteno de plomo $A_T=7926.80 \text{ s}^{-1}$ [56]. El vidrio ANB 2.0Nd presenta un tiempo de vida radiativo y experimental $\tau_R=523 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 153.90 \text{ } \mu\text{s}$, respectivamente. Los sistemas reportados muestran que es mayor para los sistemas de bario bismuto telurio $\tau_R=390 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 80 \text{ } \mu\text{s}$ [53], fluoroborato de litio y bario $\tau_R=107 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 33 \text{ } \mu\text{s}$ [54], borato de bario plomo y aluminio $\tau_R=272 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 245 \text{ } \mu\text{s}$ [54], fluoroborato de calcio $\tau_R=373 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 373 \text{ } \mu\text{s}$ [55] y telurato de tungsteno de plomo $\tau_R=123 \text{ } \mu\text{s}$ y $\tau_{exp} = 61 \text{ } \mu\text{s}$ [56]. Además, de que el vidrio ANB:2.0 ANB muestra una eficiencia cuántica de $\eta=0.29$ similar a los vidrios de bario bismuto telurio $\eta=0.20$

Resultados y discusión
3.7 Tiempo de vida media

[52], pero similar al sistema de fluoroborato de litio y bario $\eta=0.29$ [53], pero menor a los vidrios de borato de bario plomo y aluminio $\eta=0.90$ [54], fluoroborato de calcio $\eta=0.90$ [55] y telurato de tungsteno de plomo $\eta=0.48$ [56]. Otro parámetro importante es el cross-section $\sigma_p=0.38 \times 10^{-21}, cm^2$ que muestra la mayor probabilidad de encontrar un ion Nd excitado por unidad de área que corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Transición	Baricentro	A_R	B_{cal}	B_{exp}	λ_p	$\Delta\lambda_{em}$	σ_p
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	882	747.66	0.39	0.39	882	43	0.57
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1060	964.11	0.50	0.50	1060	38	1.74
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1331	201.55	0.11	0.10	1331	59	0.58
A_T		1913.32					
τ_R		523					
η		0.29					

Tabla 3.3: Transición, baricentro (nm), probabilidad de transición radiativa (A_R, s^{-1}), branching ratio (B_{cal}), branching ratio experimental (B_{exp}), probabilidad de transición radiativa total (A_T, s^{-1}) y tiempos de vida radiativa ($\tau_R, \mu s$), longitud de onda del pico (λ_p, nm), ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{em}, nm$) y cross section estimulado ($\sigma_p \times 10^{-20} cm^2$) para el vidrio ANB: 2.0 Nd³⁺.

Sistema	A_T	τ_{exp}	τ_R	β_{cal}	η	Referencia
ANB:2.0Nd	1913.32	153.90	523	0.50	0.29	[Este trabajo]
Bario bismuto y telurio	2564	80	390	0.55	0.20	[52]
Fluoroborato de litio y bario	980	33	107	0.48	0.30	[53]
Borato de bario plomo y aluminio	2526.20	245	272	0.20	0.90	[54]
Fluoroborato de calcio	3522	373	284	0.10	0.90	[55]
Telurato de tungsteno de plomo	7926.80	61	123	0.47	0.48	[56]

Tabla 3.4: Comparativa de probabilidad de transición (A, s^{-1}), tiempo de vida radiativo ($\tau_R, \mu s$), tiempo de vida radiativa experimental ($\tau_{exp}, \mu s$), branching ratio (β_R) y eficiencia cuántica para diferentes vidrios dopados con Nd³⁺.

3.8. Análisis del modelo Inokuti-Hirayama

A través del modelo de Inokuti-Hirayama [36] se busca determinar el mecanismo de transferencia de energía que existe para los vidrios ANB, teniendo como aceptor y donador al neodimio. Considerando que en el vidrio con menor concentración de Nd^{3+} no existe ninguna relajación cruzada. Además, se realizaron los ajustes con el modelo Inokuti-Hirayama, para los diferentes tipos de interacción, que corresponden a $s=6$ (dipolo-dipolo), $s=8$ (dipolo-cuadrupolo) y $s=10$ (cuadrupolo-cuadrupolo), a partir de la ecuación (1.22). En la figura 3.7, se observa los ajustes para diferentes tipos de interacción para el vidrio ANB: 2.0 Nd. En donde la línea en negro corresponde a la dipolo-dipolo, línea en rojo a la dipolo-cuadrupolo y línea en azul a la cuadrupolo-cuadrupolo. Según el coeficiente de determinación R^2 nos dice que para $s=6$ se tiene una concordancia de 0.997. Mostrando que la interacción predominante y con mejor ajuste es una interacción dipolo-dipolo. Mientras que la eficiencia de transferencia incrementa de 0.04 a 0.41 a partir de la ecuación (1.24) este comportamiento sugiere transferencia de energía por canales no radiativos y el parámetro de interacción electrostática que va de 29.85 a 78.20 $\text{s}^{1/2}$. Además, se calcularon las distancias críticas a partir de la ecuación (1.25) y las distancias promedio asumiendo una distribución aleatorios sobre una esfera por la expresión (1.23), teniendo valores de $R_c = 10.43$ a 7.20 \AA y $D_{ran} = 33.90$ a 16.80 \AA , como se ve en la tabla 3.6. En donde se observa que los valores de R_c decrecen a medida que aumenta el contenido de Nd para los tipos de interacción, de la misma forma para los valores de D_{ran} . Al comparar estos resultados se ve que para todos los vidrios ANB con distintas concentraciones de Nd, $D_{ran} > R_c$. Con esta información podemos decir que los iones de Nd realizan el mecanismo de transferencia en forma de clústeres, dominado por una interacción dipolo-dipolo [48].

Muestra	ion/cm ⁻¹	$\tau_{ave}(\mu s)$	$\eta_{ET}(\%)$	$\gamma_6(s^{-1/2})$	$R_c(\text{Å})$	$D_{ran}(\text{Å})$
ANB:0.1Nd	1.00×10^{19}	199.50	-	-	-	-
ANB:0.5Nd	4.99×10^{19}	191.27	0.04	29.85	10	33
ANB:1.0Nd	1.00×10^{20}	178.90	0.10	34.89	8	26
ANB:2.0Nd	2.00×10^{20}	153.90	0.22	48.22	7	21
ANB:3.0Nd	3.00×10^{20}	136.80	0.31	61.25	7	18
ANB:4.0Nd	3.97×10^{20}	117.35	0.41	78.20	7	16

Tabla 3.5: Parámetros de concentración, eficiencia de transferencia de energía, parámetros de transferencia de energía, radio crítico, distancia aleatoria.

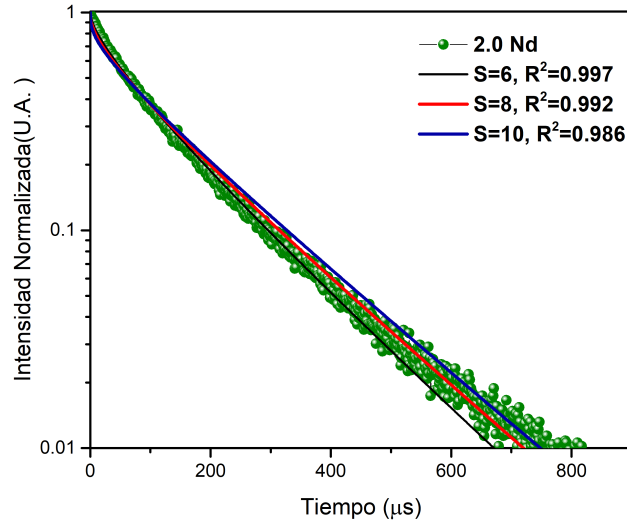


Figura 3.7: Ajuste del modo de Inokuti-hirayama para el vidrio ANB:2.0Nd³⁺, la línea en color negro s=6(d-d), color roja s=8 (q-q), color azul s=10 (q-q).

Capítulo 4

Conclusiones

En función a los objetivos propuestos al inicio de este trabajo se concluye lo siguiente:

- Se logró determinar las condiciones de síntesis óptimas para la elaboración del vidrio $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ activado con Nd^{3+} .
- Se estudiaron las propiedades estructurales del sistema $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ en función al contenido de Nd^{3+} , a través de la difracción de rayos X mostrando que se trata de una estructura vítrea. así como obtener sus principales modos de vibración siendo BO_3 y BO_4 mediante la espectroscopia FTIR.
- Se determinó las características ópticas como índice de refracción $n=1.56$, transiciones electrónicas presentes en el espectro de absorción para el Nd^{3+} : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, ({}^2D^2P)_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2}, {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{11/2}, {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}, {}^2H_{11/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2}$.
- A través de la teoría Judd-Ofelt se lograron calcular las fuerzas de oscilador experimental $f_{exp} = 18,84 \times 10^{-6}$, teórica $f_{cal} = 18,86 \times 10^{-6}$ y parámetros de intensidad de Judd-Ofelt $\Omega_{i=2} = 5,49 \times 10^{20}, \text{cm}^2$, $\Omega_{i=4} = 0,2,71 \times 10^{20}, \text{cm}^2$, $\Omega_{i=6} = 3,67 \times 10^{20}, \text{cm}^2$ respectivamente, para el vidrio ANB:2.0 Nd que mostró las mejores características luminiscentes.
- Se obtuvieron los espectros de excitación y emisión para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} logrando explicar el origen de las emisiones.
- Se calcularon los parámetros radiativos como probabilidad de emisión radiativos $A_T = 1913,32\text{s}^{-1}$, cross section de emisión estimulada $\sigma_p = 0,38$, branching ratios experimentales y calculadas $B_{exp} = 0,55$, $B_{cal} = 0,50$, tiempos de recombinación radiativa $\tau_R = 523\mu\text{s}$. Para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ determinando una posible aplicación láser en 1060nm.
- Se logró cuantificar los perfiles de vida media, además de analizar la información mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para determinar los tiempos de vida promedio (τ_{ave}), eficiencia de transferencia de energía (η_{et}), parámetros de interacción crítica (R_c) y distancia sobre una distribución aleatoria (D_{ran}), Mostrando que la mejor transferencia de energía es dipolo-dipolo en forma de clústeres de Nd^{3+} .

Bibliografía

- [1] Bünzli, J. C. G., Comby, S., Chauvin, A. S., & Vandevyver, C. D. (2007). New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of rare earths*, 25(3), 257-274.
- [2] Bünzli, J. C. G. (2014). Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry*, 67(23-24), 3706-3733.
- [3] Walsh, B. M., Barnes, N. P., Petros, M., Yu, J., & Singh, U. N. (2004). Spectroscopy and modeling of solid state lanthanide lasers: Application to trivalent Tm³⁺ and Ho³⁺ in YLiF₄ and LuLiF₄. *Journal of Applied Physics*, 95(7), 3255-3271.
- [4] Campbell, J. H., & Suratwala, T. I. (2000). Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of non-crystalline solids*, 263, 318-341.
- [5] Fotheringham, U., Petzold, U., Ritter, S., & James, W. (2022). Optical glass and optical design: Otto Schott's role in the entangled development. *Optical Materials Express*, 12(8), 3171-3186.
- [6] Snitzer, E. J. P. R. L. (1961). Optical maser action of Nd³⁺ in a barium crown glass. *Physical Review Letters*, 7(12), 444.
- [7] Pearson, A. D., Porto, S. P. S., & Northover, W. R. (1964). Laser Oscillations at 0.918, 1.057, and 1.401 Microns in Nd³⁺-Doped Borate Glasses. *Journal of Applied Physics*, 35(6), 1704-1706.
- [8] Jacobs, R., & Weber, M. (1976). Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd³⁺ on glass composition. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 12(2), 102-111.
- [9] Zahir, M., Olazcuaga, R., Parent, C., Le Flem, G., & Hagemuller, P. (1985). A structural interpretation of the Pb²⁺, Eu³⁺ and Nd³⁺ optical spectra in doped sodium borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 69(2-3), 221-229.
- [10] Gatterer, K., Pucker, G., & Fritzer, H. P. (1994). Hypersensitivity and nephelauxetic effect of Nd (III) in sodium borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 176(2-3), 237-246.
- [11] Mahamuda, S., Swapna, K., Rao, A. S., Jayasimhadri, M., Sasikala, T., Pavani, K., & Moorthy, L. R. (2013). Spectroscopic properties and luminescence behavior of Nd³⁺ doped zinc alumino bismuth borate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(9), 1308-1315.
- [12] Djamal, M., Yuliantini, L., Hidayat, R., Rauf, N., Horprathum, M., Rajaramakrishna, R., ... & Kothan, S. (2020). Spectroscopic study of Nd³⁺ ion-doped Zn-Al-Ba borate glasses for NIR emitting device applications. *Optical Materials*, 107, 110018.

- [13] Mehta, V., Aka, G., Dawar, A. L., & Mansingh, A. (1999). Optical properties and spectroscopic parameters of Nd³⁺-doped phosphate and borate glasses. *Optical materials*, 12(1), 53-63.
- [14] Chen, Y., Huang, Y., Huang, M., Chen, R., & Luo, Z. (2005). Effect of ³⁺ on the spectroscopic properties of bismuth borate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(1), 19-23.
- [15] Butler, K. T., Frost, J. M., Skelton, J. M., Svane, K. L., & Walsh, A. (2016). Computational materials design of crystalline solids. *Chemical Society Reviews*, 45(22), 6138-6146.
- [16] Yang, H., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhao, Y., Liang, X., Chen, G., ... & Xiang, W. (2021). Designed glass frames full color in white light-emitting diodes and laser diodes lighting. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128754.
- [17] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons.
- [18] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (2022). *Solid state physics*. Cengage Learning.
- [19] Lin, X., Wang, J., Ding, B., Ma, X., & Tian, H. (2021). Tunable-Emission Amorphous Room-Temperature Phosphorescent Polymers Based on Thermoreversible Dynamic Covalent Bonds. *Angewandte Chemie*, 133(7), 3501-3505.
- [20] Vogel, W. (1994). Historical Development of Glass Chemistry. In *Glass Chemistry* (pp. 1-21). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [21] Monrey, G.W. *The properties of glass*. Edit Reinhold Publishing Corporation. New York 1945
- [22] ASTM C 162-97 Terminology of glass and products
- [23] Navarro, J. M. F. (2003). *El vidrio* (No. 6). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [24] Zachariasen, W.H. Die Struktur der Glaser. *Glastech. Ber.* 11(1933) 120-123
- [25] Shamshad, L., Rooh, G., Kirdsiri, K., Srisittipokakun, N., Damdee, B., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2017). Effect of alkaline earth oxides on the physical and spectroscopic properties of Dy³⁺-doped Li₂O-B₂O₃ glasses for white emitting material application. *Optical Materials*, 64, 268-275.
- [26] Mehta, V., Aka, G., Dawar, A. L., & Mansingh, A. (1999). Optical properties and spectroscopic parameters of Nd³⁺-doped phosphate and borate glasses. *Optical materials*, 12(1), 53-63.
- [27] Ramachari, D., Moorthy, L. R., & Jayasankar, C. K. (2014). Optical absorption and emission properties of Nd³⁺-doped oxyfluorosilicate glasses for solid state lasers. *Infrared Physics & Technology*, 67, 555-559.
- [28] Tanabe, S. (1999). Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. *Journal of non-crystalline solids*, 259(1-3), 1-9

- [29] Bertoni, C., Finelli, F., & Venturi, G. (1996). The Born-Oppenheimer approach to the matter-gravity system and unitarity. *Classical and Quantum Gravity*, 13(9), 2375.
- [30] Pérez-Juste, I., & Nieto Faza, O. (2015). Interaction of radiation with matter. *Structure Elucidation in Organic Chemistry: The Search for the Right Tools*, 1-26.
- [31] de Físicoquímica, F. (1997). Maron y Prutton. Editorial Limusa México.
- [32] Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98(6), 1255-1266.
- [33] Alkhateeb, S. M., Abdelkader, M. H., Bradley, D. A., Seller, P., Veale, M. C., Wilson, M. D., & Pani, S. (2013, March). Energy dispersive X-ray diffraction computed tomography of breast-simulating phantoms and a tissue sample. In *Medical Imaging 2013: Physics of Medical Imaging* (Vol. 8668, pp. 1178-1188). SPIE.
- [34] Gaffney, J. S., Marley, N. A., & Jones, D. E. (2002). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Characterization of materials*, 1-33.
- [35] Wade, L. G., & Simek, J. W. (2017). *Química orgánica* (No. 547 W 119e5547 W 119e5547 W 119e5547 W 119e5547 W 119e5547 W 119e5). Pearson.
- [36] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [37] Requena, A., & Zúñiga, J. (2007). *Espectroscopía*. Pearson Educación.
- [38] Walsh, B. M. (2006). *Judd-Ofelt theory: principles and practices* (pp. 403-433). Springer Netherlands
- [39] Hehlen, M. P., Brik, M. G., & Krämer, K. W. (2013). 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. *Journal of Luminescence*, 136, 221-239.
- [40] Carnall, W. T., Fields, P. R., & Wybourne, B. G. (1965). Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*, 42(11), 3797-3806.
- [41] Kaminskii, A. A. (2013). *Laser crystals: their physics and properties* (Vol. 14). Springer.
- [42] Soriano-Romero, O., Espinosa-Cerón, M. Y., Carmona-Téllez, S., Lira, A., Caldiño, U., Lozada-Morales, R., & Meza-Rocha, A. N. (2021). Spectroscopic analysis of Nd^{3+} -doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121085.
- [43] Kaewnuam, E., Wantana, N., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2017). Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy^{3+} for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 464, 96-103.
- [44] Pelant, I., & Valenta, J. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. OUP Oxford.

[45] Lichtman, J. W., & Conchello, J. A. (2005). Fluorescence microscopy. *Nature methods*, 2(12), 910-919.

[46] Inokuti, M., & Hirayama, F. (1965). Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43(6), 1978-1989.

[47] Kaewnuam, E., Wantana, N., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2017). Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy^{3+} for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 464, 96-103.

[48] Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., Lozada-Morales, R., & Caldiño, U. (2017). Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu^{3+} , Dy^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ in potassium-zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 183, 341-347

[49] Lakshminarayana, G., Kaky, K. M., Baki, S. O., Lira, A., Meza-Rocha, A. N., Falcony, C., ... & Mahdi, M. A. (2018). Nd^{3+} -doped heavy metal oxide based multicomponent borate glasses for 1.06 μm solid-state NIR laser and O-band optical amplification applications. *Optical Materials*, 78, 142-159.

[50] Karthikeyan, B., & Mohan, S. (2004). Spectroscopic and glass transition investigations on Nd^{3+} -doped $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Materials Research Bulletin*, 39(10), 1507-1515.

[51] Karthikeyan, B., & Mohan, S. (2003). Structural, optical and glass transition studies on Nd^{3+} -doped lead bismuth borate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 334(3-4), 298-302.

[52] Deopa, N., Rao, A. S., Gupta, M., & Prakash, G. V. (2018). Spectroscopic investigations of Nd^{3+} doped Lithium Lead Alumino Borate glasses for 1.06 μm laser applications. *Optical Materials*, 75, 127-134.

[53] Mariselvam, K., Kumar, R. A., & Suresh, K. (2018). Optical properties of Nd^{3+} doped barium lithium fluoroborate glasses for near-infrared (NIR) emission. *Physica B: Condensed Matter*, 534, 68-75.

[54] Rani, P. R., Venkateswarlu, M., Swapna, K., Mahamuda, S., Talewar, R. A., Devi, C. B. A., & Rao, A. S. (2021). NIR photoluminescence studies of Nd^{3+} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses for 1.063 μm laser applications. *Journal of luminescence*, 229, 117701.

[55] Kumar, J. S., Babu, A. M., Sasikala, T., & Moorthy, L. R. (2010). NIR fluorescence and visible upconversion studies of Nd^{3+} ions in calcium fluoroborate glasses. *Chemical Physics Letters*, 484(4-6), 207-213.

[56] Venkateswarlu, M., Mahamuda, S., Swapna, K., Prasad, M. V. V. K. S., Rao, A. S., Babu, A. M., ... & Prakash, G. V. (2015). Spectroscopic studies of Nd^{3+} doped lead tungsten tellurite glasses for the NIR emission at 1062 nm. *Optical Materials*, 39, 8-15.