

ANÁLISIS DE HIPERSENSITIVIDAD EN Er^{3+} EN VIDRIOS NO ÓXIDOS

ELKIN MAURICIO ULLOA REYES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2005

ANÁLISIS DE HIPERSENSITIVIDAD EN Er^{3+} EN VIDRIOS NO ÓXIDOS

ELKIN MAURICIO ULLOA REYES

Tesis para optar al título de Físico

Director

Dr. Ancizar Flórez Londoño

Codirector

M.S.c. Milton Flórez Serrano

UNIVERSIDAD INSUATRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2005

DEDICATORIA

A ti quien has sido mi soporte espiritual

A ti a quien te debo lo que soy

A ti Paula Alejandra.

AGRADECIMIENTOS

Dr. Ancizar Flórez Londoño por su excelente orientación en la formación de nuevos investigadores.

Msc. Milton Flórez por sus valiosas enseñanzas y aportes.

Un agradecimiento muy especial a mis tíos Reinaldo Reyes y Noe Reyes que me han apoyado incondicionalmente durante el curso de mi carrera.

Carlos Eduardo Ulloa y Nelsy León Ulloa quienes por su respaldo han permitido la realización de mis estudios.

Dr. Betty Luci Lopez y Freimar Segura, quienes me han colaborado en la obtención de los espectros de absorción de los vidrios.

CONTENIDO

	Pág.
Introducción	1
1. Objetivos del trabajo	3
1.1 Objetivo General	3
1.2 Objetivos específicos	3
2. El estado vítreo	4
2.1 Vidrios fluoruros	5
2.2 Vidrios fluoroaluminatos	7
2.3 Vidrios fluoroindatos	8
3. Las tierras raras	10
3.1 Reseña histórica	10
3.2 Importancia de las tierras raras como activadores ópticos	11
3.3 Estructura electrónica y niveles de energía de los iones tierras raras	12

3.4	Ion Er^{3+}	15
4.	Bases teóricas	17
4.1	Fuerza de oscilador teórica	17
4.2	Polarizabilidad	18
4.3	Parámetros fenomenológicos de intensidad Ω_2	19
4.4	Hipersensitividad	20
4.5	Mecanismos que intentan explicar la hipersensitividad	23
5.	Desarrollo experimental	25
5.1	Fabricación de vidrios fluoruros	26
5.2	Medidas de índices de refracción	28
5.3	Medidas de densidad	28
5.4	Espectroscopia de absorción	29
6.	Análisis y discusión de los resultados	32
6.1	Comparación de los espectros de absorción	32

6.2	Calculo de las fuerzas de oscilador experimentales	33
6.2.1	Relaciones entre las fuerzas de oscilador	34
6.3	Cálculo de los parámetros fenomenológicos de intensidad Ω_{λ}	37
6.4	Cálculo de las fuerzas de oscilador teóricas	40
6.5	Comparación con los parámetros fenomenológicos Ω_2 de vidrios y cristales reportados literatura	43
6.6	Discusión sobre la hipersensitividad en Er^{3+}	44
7.	Conclusiones	46
8.	Referencias	48

Tablas

	Pág.
Tabla 1. Configuración electrónica de las tierras raras	14
Tabla 2. Composiciones de los diferentes vidrios fabricados	25
Tabla 3. Reactivos utilizados para la fabricación de los vidrios	26
Tabla 4. Temperaturas de vitrificación, molde precalentado y fusión de los vidrios fabricados	27
Tabla 5. Mediciones de densidad (ρ) en g/cm ³ , índices de refracción (n), camino óptico (l) en mm y calculo de concentración (C) en mol/litro	28
Tabla 6. Fuerzas de oscilador Experimentales	34
Tabla 7. Razones entre fuerzas de oscilador de una misma matriz	35
Tabla 8. Razones entre fuerzas de oscilador para las distintas matrices	36
Tabla 9. Elementos de matriz del operador dipolar eléctrico	38
Tabla 10. Parámetros fenomenológicos Ω_λ	38
Tabla 11. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} , experimentales f_{ex} , Δf y r.m.s. de vidrio fluoroaluminato 1	40
Tabla 12. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} experimentales f_{ex} , Δf y r.m.s. del vidrio fluoroaluminato 2	41
Tabla 12. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} , experimentales f_{ex} , Δf y r.m.s. del vidrio fluoroindato 1	41
Tabla 12. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} , experimentales f_{ex} , Δf y r.m.s. del vidrio fluoroindato 2	42
Tabla 15. Parámetros fenomenológicos Ω_2 reportados en la literatura	43

Figuras

	Pág.
Figura 2.1 Estructuras cristalinas y amorfas	4
Figura 2.2 Representación de la transición vítrea	5
Figura 2.3 Transmitancias de diferentes vidrios	7
Figura 3.1 Representación de los niveles de energía de los iones Lantánidos	13
Figura 5.1 Espectro óptico del vidrio Fluoroaluminato 1	29
Figura 5.2 Espectro óptico del vidrio Fluoroaluminato 2	30
Figura 5.3 Espectro óptico del vidrio Fluoroindato 1	30
Figura 5.3 Espectro óptico del vidrio Fluoroindato 2	31
Figura 6.1 Espectro óptico del Er^{3+} en la diferentes matrices vítreas	32

Resumen

Título: ANÁLISIS DE HIPERSENSITIVIDAD EN Er^{3+} EN VIDRIOS NO ÓXIDOS

Autor: ELKIN MAURICIO ULLOA REYES**¹

Palabras claves: hipersensitividad, erbio, vidrios, caracterización, análisis, fluoroaluminato, fluorofosfato

Descripción

Los iones tierras raras se distinguen de los demás elementos de la tabla periódica, debido a que el apantallamiento producido por las configuraciones $5s^2$ y $5p^6$ a la configuración interna $4f^N$, hacen que las transiciones dipolares eléctricas no sean afectadas significativamente por el ambiente que los rodea. Pero existen algunas bandas en los espectros ópticos de los lantánidos que son muy sensibles al ambiente químico. Estas bandas son en algunos casos hasta 200 veces más intensas, cumpliendo además con las reglas de selección de la radiación cuadrupolar eléctrica. Judd y Jorgensen llamaron estas líneas *hipersensitivas*.

En este trabajo las matrices vítreas fluoroaluminatas y fluoroindatas corresponden a los ambientes químicos diferentes, en los cuales se encuentra inmerso el ion Er^{3+} . Las propiedades más importantes de estos vidrios, corresponden a sus amplias ventanas ópticas de transmisión de la luz, sus bajas frecuencias fonónicas, las bajas pérdidas por dispersión al transmitirse información, su estabilidad térmica y su resistencia a la humedad. La caracterización óptica de estos materiales se realiza a partir de los cálculos de los parámetros fenomenológicos de Intensidad Ω_λ usando la teoría de Judd y Ofelt.

Los resultados de esta investigación, muestran que el cambio o adición de elementos en una composición específica con radios iónicos marcadamente diferentes, respecto de los demás elementos en las muestras, inhomogeinizan el ambiente químico, evidenciado en las variaciones de los parámetros fenomenológicos Ω_2 . Los iones de Er^{3+} en los vidrios más inhomogeneos presentaron menores ajustes a la teoría. Finalmente la hipersensitividad es atribuida al mecanismo de dieléctrico inhomogeneo.

¹ Facultad de ciencias, Escuela de Física, Ancizar Flóres Londoño

Abstract

Title: ANALYSIS OF HYPERSENSITIVITY IN Er^{3+} IN NON-OXIDES GLASSES

Author: ELKIN MAURICIO ULLOA REYES**²

Key words: hypersensitivity, erbium, glasses, characterization, analysis, fluoroaluminate, fluorophosphate

The rare earth ions are different to other elements of periodic table, because the screening produced by the $5s^2$ and $5p^6$ shells to internal configuration $4f^N$, make that electrical dipole transitions are not affected significantly by the chemical environment around of the rare earth ions. But there are some bands in the optical spectrum of the lanthanides very sensitive to that the environment. These bands are in some cases up to 200 times more intense, satisfying the selection rules of the quadrupolar electrical radiation. Judd and Jorgensen called these transitions, *hypersensitives*.

In this work the fluoroaluminatas and fluoroindatas glasses correspond to the different hosts doped Er^{3+} ion. The most important properties of these glasses correspond to their large optical windows to light transmission, their low phononics frequencies, low losses by dispersion transmitting information, thermal stability and their resistance to the moisture. The optical characterization of these materials is made from the calculations of phenomenological Intensity parameters using the Judd and Ofelt theory and absorption spectra.

The results of this research explain that the change or addition of elements in a specific composition with different ionic radii, with relations to the other elements in the samples, inhomogeneity the chemical environment, that is represented in the variations of the phenomenological parameters Ω_2 . The Er^{3+} ions in that hosts present less fit to the Judd and Ofelt theory. Finally the hypersensitivity is attributed to the inhomogeneity dielectric.

² Facultad de ciencias, Escuela de Física, Ancizar Flóres Londoño

Introducción

¿Elementos raros?... o tal vez fascinantes

De todos los grupos de la tabla periódica de los elementos químicos, tal vez los más fascinantes son los comúnmente conocidos como tierras raras o serie lantánida. Su similitud y diversidad las han convertido en significativas. El estudio de sus propiedades ha sido largo, tortuoso y algunas veces controversial.

Sus características intrínsecas como lo es su capa interna 4f, han permitido un extraordinario comportamiento de sus propiedades ópticas en soluciones acuosas, cristales y vidrios, siendo aprovechados para el desarrollo de materiales de alta tecnología, como lo son los dispositivos láser, amplificadores ópticos y las fibras láser. En el capítulo 3 se presenta una recopilación detallada de las características más importantes de estos elementos.

Cabe destacar, que el comportamiento de las propiedades espectroscópicas de los lantánidos ha sido poco a poco entendido gracias al modelo propuesto por Judd e independientemente por Ofelt en 1962, hoy conocida como teoría de Judd y Ofelt. Este trabajo representa el fin de una búsqueda larga de una teoría consistente que explicara las intensidades de las transiciones internas de estos elementos.

Otro aspecto importante de las tierras raras, y conjuntamente de la teoría de Judd y Ofelt, es la información que se puede extraer sobre las propiedades ópticas y mecánicas de las matrices en las cuales se encuentran los iones como dopantes. El capítulo 2, está dedicado a destacar sus características. La descripción se centra en dos familias llamadas fluoroaluminata y fluoroindata. Se presenta una recopilación de sus propiedades ópticas, mecánicas y térmicas más importantes y consecuentemente sus usos actuales y posibles aplicaciones futuras.

Existe un comportamiento anómalo en los espectros de absorción y emisión de los lantánidos cuando son introducidos en algún tipo de medio. Este fenómeno fue llamado por Jorgensen y Judd *hipersensitividad*. Su explicación ha girado en torno a los efectos que tiene el ambiente químico sobre los iones tierras raras embebidos en él. Entre los años sesenta y mediados de los setenta, aparecieron dos mecanismos que intentaban explicar este fenómeno. El primero propuesto por Judd, llamado del dieléctrico inhomogeneo; y el segundo de Mason, Peacock y Stewar llamado acoplamiento dinámico.

Desde los años treinta del siglo pasado hasta hoy, se han seguido reportando este tipo de anomalías en algunas bandas de los espectros de absorción y emisión de los iones lantánidos. Pero es muy poco lo que se ha avanzado sobre el desarrollo de un mecanismo que explique realmente la hipersensitividad. El capítulo 4 es dedicado a mostrar detalladamente en que consiste este fenómeno, los dos mecanismos propuestos para su explicación y bajo que parámetros se intenta buscar información que conduzca a obtener más información sobre esta anomalía.

En relación con la fabricación de las muestras hay que tener cuidados especiales; ya que se cuenta con muchas variables que pueden afectar drásticamente las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas del material producido. En el capítulo 5 se desglosa en términos generales el proceso para la obtención de los vidrios, además de las medidas de los espectros de absorción.

Finalmente en el capítulo 6 se reportan los valores calculados de las fuerzas de oscilador tanto experimentales como teóricas y los parámetros fenomenológicos Ω_2 , alrededor de los cuales se generará una discusión.

1. Objetivos Del Trabajo

1.1 Objetivo General

1. Estudiar experimentalmente, el efecto de las matrices vítreas, sobre el ion Er^{3+} , para inferir posibles razones que justifiquen, el por qué del incremento de la intensidad en las bandas hipersensitivas $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{H}_{11/2}$.

1.2 Objetivos Específicos

1. Estudiar el comportamiento de la fuerza de oscilador en las microestructuras formadas en el vidrio.
2. Analizar el parámetro de intensidad Ω_2 extraído de la teoría de Judd, en relación a la fuerza de oscilador estudiada.
3. Examinar cualitativamente el efecto de las matrices vítreas fluoroaluminatas y fluoroindatas sobre Er^{3+} .
4. Comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

2. El Estado Vítreo

2.1 Que es un vidrio

Un cristal ideal es un material que tiene un orden estructural de largo alcance. Es un conjunto de componentes finitos que se repiten periódicamente según un conjunto de vectores de translación en distintas direcciones del espacio (Ver figura 2.1a). Contrario a lo anterior en los materiales no cristalinos o amorfos, los átomos o moléculas no guardan un patrón definido entre sí, desapareciendo la invarianza traslacional (Ver figura 2.1b), formándose desórdenes de tipo estructural a nivel macroscópico, pero pequeñas simetrías o microcristales de corto alcance a nivel microscópico. A estos materiales se les ha dado el nombre de vidrios o se dice que se encuentran en estado vítreo.

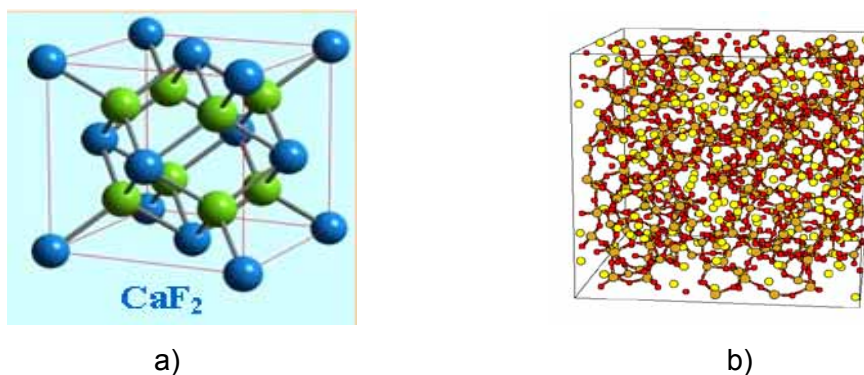


Figura 2.1 Estructuras a) cristalinas y b) amorfas

El proceso de formación del vidrio es representado gráficamente en la figura 2.2, en la cual se observa como un material fundido o en estado líquido, al ser enfriado, tiende a formar estructuras periódicas o cristales (línea roja punteada), en razón de su estabilidad, por ser estados de menor energía. La disminución de la temperatura va acompañada de un aumento en la viscosidad, permitiendo que las moléculas, pasen por una aparente cristalización, sin poder llegar a ella, perdiendo el líquido la habilidad de fluir y finalmente solidificarse.

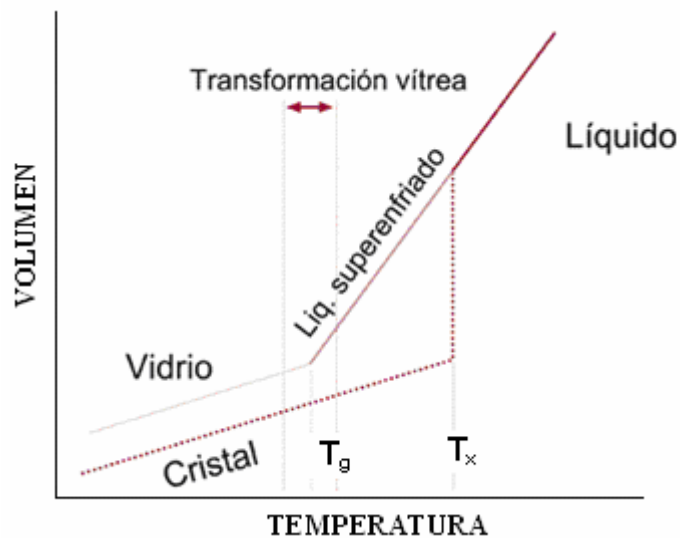


Figura 2.2 Representación de la transición vítrea

2.1 Vidrios fluoruros

Los vidrios fluoruros son materiales en base a flúor como principal componente, mezclados con otros elementos de la tabla periódica en bajas composiciones. La investigación de estos materiales ha permitido comprender mejor sus propiedades ópticas, a partir de lo cual será posible optimizarlos como matrices para múltiples aplicaciones. Los vidrios de sílice, son el punto de partida para las diversas comparaciones, presentando ventanas de transmisión desde el UV hasta 4000 nm , energías fonónicas alrededor de 1200 cm^{-1} y pérdidas por dispersión de 0.2 dB/Km. El desarrollo de los vidrios fluoruros ha permitido ampliar las ventanas de transmisión a un rango de 300-15000 nm , así mismo disminuir la energía fonónica $< 650\text{ cm}^{-1}$ y finalmente optimizar el transporte de información llegándose a pérdidas por dispersión de 0.001 dB/Km.

La baja energía fonónica de estos materiales fluoruros, los han convertido en atractivos para la fabricación de fibras ópticas y la correspondiente transmisión de

información utilizando longitudes de onda en el rango infrarrojo cercano y medio. Además desarrollos en dispositivos activos como los amplificadores ópticos al ser dopados con tierras raras y el aprovechamiento de transiciones láser de algunos iones lantánidos, ya que dichas líneas son fuertemente afectadas por las altas frecuencias fonónicas de las matrices.

Los estudios más extensos se han realizado sobre los vidrios fluorozirconados (ZBLAN) y fluoroindatas, siendo estos los que presentan las mejores propiedades ópticas, entre la diversidad de familias que se han investigado. La búsqueda de matrices estables ha sido un trabajo tedioso y lento debido a la gran cantidad de compuestos que se pueden obtener. Un miembro de la familia fluorozirconada que servirá como comparación para las demás familias vítreas se describe de acuerdo a la siguiente composición química:



Las diferencias entre las temperaturas de transición vítrea y cristalización para la familia de matrices de fluoruros, se encuentran en un rango superior a 100°C, siendo termodinámicamente muy estables.

En la figura 2.3 se observan las ventanas de transmisión de algunos vidrios fluoruros y sus respectivas transmitancias.

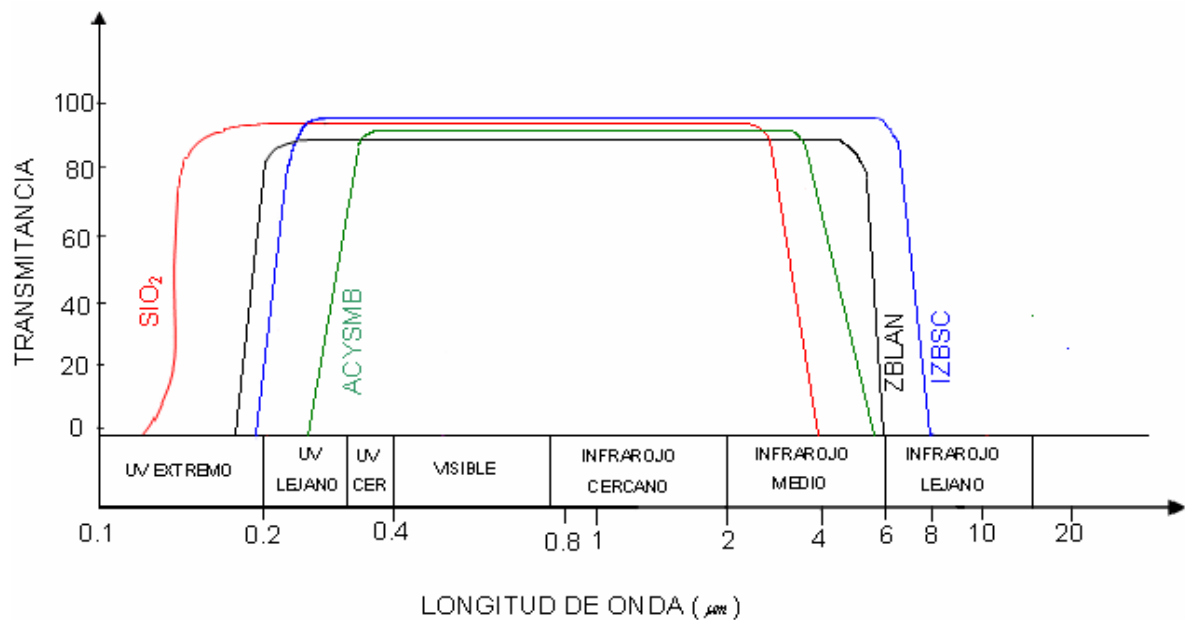
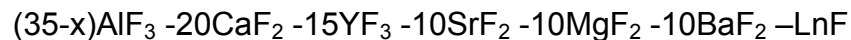


Figura 2.3 Transmisancias de diferentes vidrios

2.2 Vidrios fluoroaluminatos

Esta familia vítrea puede ser bien identificada por medio de la siguiente composición química:



Exhiben una extensa ventana de transmisión desde el ultravioleta (UV) hasta $6\ \mu\text{m}$ en la región infrarroja (IR) [1], presentan una energía fonónica menor a $650\ \text{cm}^{-1}$. Sus fuertes enlaces iónicos dan como resultado una baja viscosidad y una alta tendencia a la desvitrificación en el proceso de preparación [2]. La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea T_g y la temperatura de cristalización T_x es de aproximadamente $\Delta T = 114^\circ\text{C}$. En comparación con las altamente estables matrices fluorozirconadas con un $\Delta T = 178^\circ\text{C}$, ofrecen características ópticas similares, pero en la práctica, se han desarrollado menos debido a su baja estabilidad térmica frente a la desvitrificación o tendencia a formar cristales. Sin

embargo, los vidrios fluoroaluminatos aparecen como promisorios materiales para las fibras ópticas activas, debido a la durabilidad química como la baja higroscopía [3,4].

Las características de fluorescencia de vidrios fluoroaluminatos dopados con altas concentraciones de Er^{3+} , muestran que son mejores que la de los fluorozirconados especialmente en la emisión en $1.54 \mu\text{m}$ [5]. Las buenas propiedades mecánicas y químicas de estas matrices traen como consecuencia directa los posibles usos en láseres y amplificadores ópticos [5].

El avance tecnológico requiere cada día de mejores materiales para diversos usos, razón por la cual a las matrices fluoroaluminatas se les ha mejorado la capacidad para formar buenos vidrios agregando a las mezclas fosfatos [2]. Actualmente estas matrices son usadas en la industria para dispositivos optoelectrónicos al ser codopados con tierras raras [6].

2.4 Vidrios fluoroindatos

Las matrices fluoroindatas son fabricadas a partir de InF_3 como su mayor componente. La familia se caracteriza por la siguiente composición química:



Presentan una transparencia desde el UV hasta $8 \mu\text{m}$ en la región infrarroja media, transmitiendo longitudes de onda más largas que los vidrios de sílice y fluorozirconados. Además estos materiales exhiben una energía fonónica alrededor de 510 cm^{-1} , que en comparación con las matrices estándar ZBLAN (Zr, Ba, Al, Na) de 580 cm^{-1} , es más baja. Debido a estas características se justifica del por que en los últimos años los fluoroindatos han atraído tanto interés para las aplicaciones en la fibra óptica y amplificadores ópticos. Las diferencias entre las

temperaturas de transición vítrea T_g y las temperaturas de cristalización T_c se encuentran alrededor de $\Delta T = 109^{\circ}C$ [12], siendo materiales propensos a la desvitrificación en el proceso de fabricación y poco estables en comparación con las matrices fluorozirconadas.

Contrario a lo anterior, en condiciones ambientales normales, estos vidrios son más resistentes a la corrosión debido al ataque de la humedad atmosférica que otros vidrios fluoruros, exhibiendo muy buena estabilidad química, bajas emisiones multifonónicas y pocas pérdidas intrínsecas debido a la dispersión de la luz.

Un trabajo desarrollado por Flórez et. al. [13] concluyó que localmente los iones tierras raras en el vidrio fluoroindato, se coordinan como en el borato, fosfato y germanato, haciéndolos potencialmente favorables al análisis de la intensidad de las transiciones utilizando el modelo de Judd y Ofelt.

3. Las Tierras Raras

3.1 Reseña Histórica

Las tierras raras (TR), descubiertas durante el siglo XVIII y principios del siglo XIX, reciben su nombre, no por ser escasas, sino por que los métodos desarrollados para separarlas y aislarlas, resultaron sorprendentemente complejos y tediosos.

En 1907 se inicia el estudio espectroscópico de las tierras raras, cuando Becquerel observó en cristales de tierras raras, que las bandas anchas del espectro de absorción, al ser sometidas a bajas temperaturas se resuelven en múltiples líneas agudas. El interés por las intensidades de los espectros de los lantánidos, comenzó con el trabajo publicado por Van Vleck en el año 1937 [14]. En principio no era claro, si las transiciones electrónicas ocurrían dentro de la configuración $4f^N$ o entre ésta y configuraciones de mayor energía. Esto debido al hecho de que las intensidades observadas en los espectros de absorción eran demasiado fuertes para que fueran asignadas a transiciones de dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico, que son permitidas en esa configuración; y las de dipolo eléctrico que están asociadas a tales intensidades, son prohibidas por las reglas de Laporte. En base a lo anterior, Van Vleck concluye que las fuertes transiciones que ocurren dentro de la configuración $4f^N$ no pueden ser atribuidas a un mecanismo diferente al de dipolo eléctrico. Cabe destacar que Bethe y Spedding simultáneamente a Van Vleck, publican un trabajo [15] exhibiendo las mismas conclusiones.

La dificultad para estimar las intensidades de las transiciones de dipolo eléctrico, restringió los trabajos teóricos sobre las intensidades de las líneas de absorción de los iones lantánidos, pues ellas surgen de la mezcla de la configuración $4f^N$ y otra de paridad opuesta. Para calcular tal mezcla no solamente se deben conocer las

energías y las funciones propias de la configuración $4f^{N-1}5d$, si no también la parte del potencial cristalino que es responsable de la mezcla (efecto de perturbaciones)

Solamente hasta 1962 es publicado un trabajo que explicaba convenientemente las intensidades de absorción y emisión para la mayoría de los iones lantánidos, conocido como teoría de Judd y Ofelt [16,17]

3.2 Importancia de las tierras raras como activadores ópticos

Evidentemente las tierras raras se han convertido en las últimas décadas en elementos preferenciales para la investigación en diferentes ramas de la ciencia como la física, química e incluso la medicina, al ser utilizadas como dopantes en matrices vítreas, cristalinas y en soluciones acuosas. Las tierras raras se distinguen de cualquier otro elemento ópticamente activo; debido a que su configuración interna semillena $4f^N$ se encuentra apantallada por las 5s y 5p, provocando que las intensidades de las transiciones de emisión y absorción sean insensibles al medio en el cual se encuentran. Además los rangos de emisión y absorción del espectro electromagnético son bastante amplios, los tiempos de vida media de los estados metaestables son largos (característica especial para aplicaciones en láseres) y la eficiencia cuántica tiende a ser alta en estos elementos, excepto en soluciones acuosas [18].

Las propiedades anteriores, han permitido que tengan un excelente desempeño los iones lantánidos en sus diferentes aplicaciones ópticas. En especial, los dispositivos láser y amplificadores, deben tener bajas pérdidas por dispersión, restringiéndose el uso a matrices como cristales y vidrios [18]. En algunas aplicaciones son preferidos algunas veces los primeros por razones que incluyen secciones transversales más altas o una mejor conductividad térmica, aunque la versatilidad de los vidrios y los más amplios espectros de emisión y de absorción

que permiten obtener han conducido a su uso, al ser dopados con iones lantánidos [18].

3.4 Estructura electrónica y niveles de energía de los iones tierras raras

Los iones lantánidos se encuentran caracterizados por la estructura electrónica del xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ con la capa 4f parcialmente llena, es decir $[Xe] 4f^N 5d^0 6s^2$, Ver tabla 1. Los electrones de las configuraciones más externas los que participan de los enlaces. Además las configuraciones 5s y 5p actúan como blindaje de la capa 4f, favoreciendo que la interacción de los electrones libres internos con el medio sea muy débil. Esta es tal vez la propiedad más importante de estos elementos, trayendo como consecuencia una serie de múltiples líneas, ver grafica 1.

La tabla 1 indica como es el llenado de electrones en la configuración $4f^N$ en orden ascendente desde el lantano hasta el lutecio.

El estado tripositivo es característico para todos los elementos tierras raras, siendo posible explicar las propiedades químicas de esta serie en términos de este estado de oxidación, destacando sin embargo que pueden existir en otras valencias para algunos ambientes, cambiando drásticamente sus propiedades.

Tabla 1. Configuración electrónica de las tierras raras

CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DE LAS TIERRAS RARAS					
Z	Elemento	Símbolo	Ln	Ln ³⁺	Estado de oxidación
57	Lantano	La	4f ⁰ 5d6s ²	4f ⁰	
58	Cerio	Ce	4f ² 6s ²	4f ¹	3,4
59	Praseodimio	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	3,4
60	Neodimio	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	3
61	Promecio	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	3
62	Samario	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	2,3
63	Europio	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	2,3
64	Gadolinio	Gd	4f ⁷ 5d6s ²	4f ⁷	3
65	Terbio	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	3,4
66	Disprosio	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	3
67	Holmio	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	3
68	Erbio	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	3
69	Tulio	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	2,3
70	Iterbio	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	2,3
71	Lutecio	Lu	4f ¹⁴ 5d6s ²	4f ¹⁴	3

3.4 Ion Er^{3+}

Entre los elementos lantánidos el erbio es de especial interés, ya que puede jugar un papel importante como ion activo debido a su diversidad de líneas espectrales y en particular a su transición óptica en $1.55 \mu\text{m}$. Esta longitud de onda se utiliza extensamente en la comunicación y un gran rango de aplicaciones como la amplificación óptica, usos en medicina, meteorología [19,20]. Además la emisión de fluorescencia por medio de conversión ascendente de energía alrededor de 550 y 660 nm bajo excitación de 800 o de 980 nm, se pueden utilizar para las aplicaciones tales como almacenaje óptico, exhibiciones de color, y dispositivos como sensores de alta densidad [5]. Es un elemento potencial para ser codopado con otros iones tierras raras. En vista de tan importante transición, S. Tanabe y sus colaboradores han dedicado sus esfuerzos a mejorar la eficiencia cuántica y las propiedades espectroscópicas con la variación de los componentes químicos en algunas matrices vítreas [21]

El excelente funcionamiento de las fibras ópticas dopadas con Er^{3+} ha revolucionado los usos de estos materiales en telecomunicaciones de alta velocidad, permitiendo el desarrollo de fibras ópticas de gran capacidad sobre una escala global. El ensanchamiento de las transiciones ópticas de Er^{3+} en las matrices vítreas permite transmitir varias longitudes de onda simultáneamente por un mismo canal [22].

Cabe anotar que el comportamiento electrónico del ion Er^{3+} es muy similar al ion Nd^{3+} debido a que se encuentran ubicados simétricamente en la serie de los lantánidos (ver gráfica 3). La importancia de esta comparación radica en que el ion Nd^{3+} es considerado como el más importante dentro de las series de los lantánidos, debido a gran variedad de estudios sobre sus propiedades espectroscópicas y magnéticas y consecuentemente el uso actual en la industria. Un ejemplo particular de las aplicaciones de estos dos iones, son las transiciones

láser en ${}^4F_{3/2}$ - ${}^{11}I_{11/2}$ (en $1.06\ \mu m$) para el Nd^{3+} y a ${}^4I_{13/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ (el $1.55\ \mu m$) para el Er^{3+} , usadas en la optoelectrónica infrarroja cercana [23]

Otra ventaja del ion Er^{3+} , se debe a que las intensidades de sus espectros se ajustan muy bien a la teoría de Judd y Ofelt permitiendo el buen estudio de sus propiedades ópticas.

4. Bases Teóricas

4.1 Fuerza de oscilador teórica

La fuerza de oscilador es la razón entre la intensidad real o emitida por un electrón en una línea espectral y la radiada por un electrón oscilando armónicamente en tres dimensiones. Su definición implica que es un parámetro adimensional, positivo y menor o igual a uno, sirviendo como factor de comparación para analizar las intensidades de las diferentes líneas del espectro óptico de algún elemento en particular.

Una de las características intrínsecas más importantes de las fuerzas de oscilador es que cumple con la regla de Bethe $\sum_n f_n = 1$ [25]. A partir de esto se puede resumir diciendo que la fuerza de oscilador representa físicamente la probabilidad de transición de los electrones entre dos estados.

La expresión teórica de la fuerza de oscilador se da de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$f_{teo} = \frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{h} \chi \left| \langle i \| D_q^1 \| f \rangle \right|^2 \quad (1)$$

Donde m_e es la masa del electrón, c es la velocidad de la luz, h la constante de Planck, σ es la energía de la transición en cm^{-1} , χ es la corrección del campo de Lorentz al índice de refracción del medio y D_q^1 es el operador dipolar eléctrico [24]

Sin embargo a partir de la teoría de Judd y Ofelt la fuerza de oscilador puede ser escrita en la forma:

$$f = \chi \left[\frac{8\pi^2 m_e c}{3h} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \alpha [SL] J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \alpha' [SL] J' \right\rangle^2 \quad (2)$$

Siendo Ω_{λ} parámetros fenomenológicos (sección 4.3), $U^{(\lambda)}$ es el operador tensorial dipolar eléctrico forzado de rango λ .

4.2 Polarizabilidad

Cuando un átomo es colocado en un campo eléctrico externo $\vec{E}$, se polariza debido al desplazamiento relativo de las cargas positivas y negativas, induciéndose un momento dipolar eléctrico $\vec{p}$ en el átomo. Este fenómeno se describe por medio de la siguiente expresión

$$\vec{p} = \beta \vec{E} \quad (3)$$

Donde β es en general un tensor característico de cada átomo para sistemas anisotrópicos, llamado *polarizabilidad* [25]. Físicamente representa la respuesta de un sistema a la acción de un campo eléctrico externo, y esta evidentemente relacionado con las propiedades del medio, es decir mide la capacidad que tiene las perturbaciones externas como el campo cristalino para distorsionar las funciones de onda de los electrones libres en los iones. La polarizabilidad se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$\beta = \sum_f \frac{8\pi^2 v \left| \langle i \parallel D_q^1 \parallel f \rangle \right|^2}{h(\omega_{if}^2 - \omega^2)} \quad (4)$$

Para un sistema cuántico isotrópico la polarizabilidad β es un escalar.

La polarizabilidad en un medio se encuentra estrechamente relacionada con las fuerzas de oscilador mediante la siguiente ecuación:

$$\beta = \sum_f \frac{1}{m_e (\omega_{if}^2 - \omega^2)} f_{teo} \quad (5)$$

Es decir la fuerza de oscilador indica la proporción relativa con que cada una de las frecuencias del espectro contribuye a la polarizabilidad del sistema.

4.3 Parámetros fenomenológicos de intensidad Ω_2

Como se ha expuesto en el capítulo 2, los materiales vítreos, macroscópicamente no exhiben ningún tipo de ordenamiento, aunque se formen estructuras simétricas de corto alcance, no obstante no todas de la misma naturaleza. Lo anterior implica que en vidrios dopados con iones lantánidos, la distribución de carga a su alrededor será inhomogénea en todo el volumen del material. La consecuencia directa de este fenómeno, radica en la dificultad para calcular los elementos de matriz del operador dipolar eléctrico inducido [24,16].

La solución a este inconveniente, hizo necesaria la introducción de una serie de aproximaciones dentro de la cual se encuentra el esquema de parametrización propuesto por Judd y Ofelt [16,17] para las intensidades de las transiciones entre los multipletes J en términos de Ω_λ [24].

Los parámetros fenomenológicos de intensidad se definen de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{k,q} |A_{kq}|^2 \Xi^2(k, \lambda) (2k + 1)^{-1} \quad (6)$$

Donde $A_{k,q}$ son coeficientes del campo cristalino. Los $\Xi(k,\lambda)$ representan los parámetros críticos que encierran las integrales radiales de las funciones de onda $4f^N$, $4f^{N-1}(nl)$, las cuáles a su vez se asocian a los diferentes potenciales producidos por los iones ligados a los lantánidos. El orden o desorden en el sistema que rodea la tierra rara se refleja en la inhomogeneidad del potencial, recurriéndose a las aproximaciones (parámetros Ω_λ) como ya se ha explicitado [24]. En otros términos se puede decir que los parámetros Ω_λ al incluir el promedio del potencial del sistema, permiten inferir el grado de ordenamiento de este.

Para fines experimentales la ecuación 6 es modificada de la siguiente manera:

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{8\pi^2 m_e c \chi} \tau_\lambda \quad (7)$$

Donde h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón, χ es la corrección del campo de Lorenz al índice de refracción y c la velocidad de la luz.

Por otra parte los parámetros Ω_λ traen consigo muchas ventajas, ya que solo se necesita un sistema de parámetros para describir los procesos de absorción y emisión de luz, teniendo en cuenta que en la ecuación 6, el factor de corrección χ es diferente para los dos procesos. Así las intensidades de las transiciones entre los multipletes J en el espectro, pueden ser descritas en términos $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ únicamente, realizándose incluso predicciones sobre algunas intensidades que no pueden ser observadas experimentalmente. Además permite realizar comparaciones entre los diferentes sistemas lantánidos y derivaciones de relaciones entre el espectro y las propiedades estructurales de los diferentes lantánidos complejos. Incluso da la posibilidad de tomar en cuenta la dispersión.

El carácter físico de los Ω_λ se asocia evidentemente a los desplazamientos de las cargas, debido a la transición dipolar eléctrica inducida. La interpretación de estos parámetros fenomenológicos se da en términos de dos mecanismos de intensidad, llamados acoplamiento estático (SC) y acoplamiento dinámico (DC) (sección 4.5).

Chertanov en 1994, desarrolló un trabajo intentando dar un carácter dominante a los mecanismos nombrados dependiendo del ambiente en que se encontrara el ion. Su hipótesis se basó en que los signos de los parámetros A_{tp}^λ (relacionados directamente con los Ω_λ), eran opuestos al ser calculados con los mecanismos de acoplamiento dinámico y estático. La conclusión final estableció que esto no era posible, debido a que los términos fenomenológicos de intensidad Ω_λ son esencialmente sumas de cuadrados de los parámetros A_{tp}^λ . Además los A_{tp}^λ son parámetros muy generales y pueden absorber varias contribuciones tales como efectos cristalinos de segundo orden, covalencia y polarizabilidad en los enlaces [24].

4.4 Hipersensitividad

Generalmente las intensidades de las transiciones de dipolo eléctrico en los iones lantánidos dentro de la configuración $4f^N$, no son afectadas de manera considerable por el ambiente químico en el que son introducidos estos iones tierras raras (TR) debido al apantallamiento que le ofrecen las capas $5s^2$ y $5p^6$. Pero algunas transiciones si muestran sensibilidad al medio; Jorgensen y Judd llamaron a tales transiciones, hipersensitivas [20].

El primer reporte de hipersensitividad lo realizó Selwood en 1930 [21], cuando publica los resultados de las intensidades de ciertas transiciones en los espectros de absorción de Nd^{3+} , Eu^{3+} , y Er^{3+} en medios acuosos. A partir de este hecho

aparecen una serie de publicaciones sobre líneas espectrales de otros iones lantánidos que exhiben el mismo comportamiento [26,27].

Se ha encontrado que las intensidades de las transiciones hipersensitivas se incrementan en un factor de hasta 200 veces o más dependiendo de la matriz. Además, dichas transiciones obedecen a las reglas de selección $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ y $|\Delta J| \leq 2$ (S es el momento total de espín electrónico, L es el momento angular orbital total electrónico y J es el momento angular total electrónico), correspondientes a la radiación cuadrupolar clásica; no obstante la magnitud de las intensidades de las transiciones hipersensitivas son de ordenes mucho mayores que la radiación cuadrupolar [20]. Además estas mismas reglas de selección gobiernan el operador tensorial dipolar eléctrico inducido $U^{(2)}$, sugiriendo que la hipersensitividad puede ser relacionada con la sensibilidad de los Ω_2 respecto del medio.

Actualmente son pocas las publicaciones sobre las transiciones hipersensitivas [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35], aunque algunas de ellas han permitido comprender mucho más sus comportamientos. A continuación son descritas algunas de las conclusiones de estos trabajos.

1. Las intensidades de las transiciones hipersensitivas es cero (excepto para intensidades vibrónicas), cuando el ion lantánido esta en un centro de simetría [36].
2. Desviaciones muy pequeñas para la inversión de simetría pueden causar las transiciones hipersensitividads mientras que deja las intensidades de las otras transiciones virtualmente inalteradas [36, 37].

3. La intensidad de las transiciones hipersensitivas pueden ser hasta 200 veces más grandes que las correspondientes en soluciones acuosas, dependiendo del ion lantánido [38].
4. La hipersensitividad es proporcional polarizabilidad, aunque en ciertos casos esta relación no parece ser verdadera [39].
5. La hipersensitividad es frecuentemente dependiente en Ho^{3+} y Er^{3+} de los parámetros Ω_2 [40].

4.5 Mecanismos que intentan explicar la hipersensitividad

En 1964 Judd y Jorgensen con el fin dar una explicación a las diferentes líneas reportadas que presentaban una intensidad anómala en los espectros de los lantánidos, proponen el mecanismo de acoplamiento estático o dieléctrico inhomogeneo [41]. El modelo consiste en que la configuración electrónica $4f^N$ del ion lantánido, es levemente perturbada por el potencial estático producido por el sistema que lo rodea, generándose una mezcla entre las configuraciones $4f^N$ y las $4f^{N-1}(nl)$. Las transiciones de los electrones pueden ser inducidas directamente por la interacción con la de la luz incidente. Consecuentemente las nubes electrónicas de los iones ligados al lantánido son polarizadas isotrópicamente por el campo de radiación, induciendo momentos dipolares oscilantes, convirtiendo los iones ligantes a la tierra rara en fuentes de radiación. Este campo eléctrico producido por los momentos dipolares inducidos es efectivo en inducir transiciones en el ion tierra rara. Este fenómeno físico puede ser la causa del incremento en la intensidad de las líneas que exhiben hipersensitividad [29].

Hacia el año de 1975 Mason, Peacock y Stewar proponen el modelo de acoplamiento dinámico (DC) [42]. La idea de este mecanismo se basa en que los electrones del ion tierra rara polarizan los enlaces, creando una redistribución de carga. La magnitud de esta polarización estará relacionada con la homogeneidad o inhomogeneidad del medio; siendo ésta, la responsable de los dipolos inducidos permanentes, que al combinarse, pueden producir un momento dipolar neto diferente de cero. El campo de los dipolos inducidos al acoplarse con el campo externo, puede originar el incremento de la intensidad en las líneas hipersensibles [29].

5. Desarrollo Experimental

Los vidrios fluoroaluminatos, fluorofosfatos y fluoroindatos dopados con Er^{3+} , estudiados en este trabajo (ver tabla 2), se fabricaron en el Laboratorio de Materiales Fotónicos de la Universidad Industrial de Santander. El proceso de preparación de las muestras requiere de cuidados especiales, debido a la gran facilidad con que se pueden contaminar por agentes externos como la humedad y micropartículas (polvo, otros reactivos, etc.) y en consecuencia su efecto sobre las propiedades ópticas y mecánicas del material pueden ser muy drásticas. Para evitar este tipo de inconvenientes se utilizan reactivos de la más alta pureza (ver tabla 3), crisoles de platino y cámaras secas que permiten el control de la atmósfera y la humedad. Aunque todos los pasos exigen un máximo de precaución, el tratamiento térmico es el más crítico, debido a que fácilmente el material se puede cristalizar o sufrir un choque térmico (quebrantamiento del material).

Tabla 2. Composiciones de los diferentes vidrios fabricados

VIDRIO	COMPOSICIÓN
Fluoroaluminato 1 APYMCSBNE	$10\text{P}_2\text{O}_5$ - 31AlF_3 - 4YF_3 - 12MgF_2 - 12Ca F_2 - 12Sr F_2 - 12Ba F_2 - 5NaF - 2Er F_3
Fluoroaluminato 2 ACYSMBE	33AlF_3 - 20CaF_2 - 15YF_3 - 10SrF_2 - 10MgF_2 - 10BaF_2 - 2ErF_3
Fluoroindato 1 IZBGCE	38In F_3 - 20Zn F_2 - 25Ba F_2 - $10\text{Gd}_2\text{O}_3$ - 5Ca F_2 - 2Er F_3
Fluoroindato 2 IZBGSE	38In F_3 - 20Zn F_2 - 20Ba F_2 - $10\text{Gd}_2\text{O}_3$ - 10Sr F_2 - 2Er F_3

Tabla 3. Reactivos utilizados para la fabricación de los vidrios

REACTIVO	GRADO DE PUREZA	FABRICANTE
AlF_3	9.99%	Alfa Aesar
P_2O_5	9.99%	Alfa Aesar
In_2O_3	9.999%	Alfa Aesar
Ca F_2	9.99%	Aldrich Chem. Co.
YF_3	9.99%	Alfa Aesar
SrF_2	9.998%	Alfa Aesar
MgF_2	9.99%	Alfa Aesar
BaF_2	9.999%	Alfa Aesar
ErF_3	9.99%	Aldrich Chem. Co.
NaF	9.98%	Merck
Zn F_2	9.99%	Aldrich Chem. Co.
Gd_2O_3	9.998%	Aldrich Chem. Co.
NH_4FHF	99.5%	J. K. Baker

5.1 Fabricación de los vidrios Fluoruros

El proceso de fabricación de los vidrios se inicia con el pesado de los diferentes reactivos en una balanza digital Mettler Toledo AB204. La mezcla se introduce en un crisol de platino totalmente seco y limpio, para ser llevado al horno de fusión dentro de una cámara seca, en condiciones de vacío y atmósfera de argón. Las temperaturas de fusión para las distintas muestras alcanzaron valores de 850°C y 950°C (Ver tabla 4). El material fundido es vertido en un molde precalentado, e

introducido en una mufla para el proceso de recocido y enfriado lento a una tasa de 5°C/min. durante varias horas.

Cuando en el laboratorio no se tienen todos los reactivos en forma de fluoruros, debido a sus altos costos, se utilizan óxidos y se implementa un paso más al proceso de fabricación del vidrio, llamado fluoración. Este proceso consiste en mezclar la cantidad de óxido requerida para la elaboración del vidrio con el doble en peso de NH₄FHF (Bifluoruro de amonio), seguido de una reacción en un horno dentro de una cámara C 120 X STANDARD, evitando las emanaciones producto de la reacción, a temperaturas que alcanzan valores de 450 °C, obteniéndose un compuesto en gran porcentaje libre de óxidos. Al finalizar la fluoración el crisol es introducido dentro del horno de fusión y se procede como se ha descrito inicialmente.

Finalmente en una pulidora Metaserv 2000 se eliminan mediante pulimento las imperfecciones de transparencia presentes en las muestras, obteniéndose superficies totalmente planas y libres de manchas e impurezas.

Tabla 4. Temperaturas de vitrificación, molde precalentado y fusión de los vidrios fabricados.

VIDRIO	T. VITRIFICACIÓN	T. MOLDE	T. FUSIÓN
Fluoroaluminato 1	420 °C	350 °C	950 °C
Fluoroaluminato 2	340 °C	320 °C	850 °C
Fluoroindato 1	285°C	280°C	850 °C
Fluoroindato 2	285 °C	280 °C	850 °C

5.2. Medidas de los índices de refracción

El índice de refracción es el número adimensional que expresa la relación existente entre la velocidad de la luz en el aire y la velocidad de la luz en otro medio ópticamente diferente.

Las medidas de los índices de refracción de los diversos vidrios se realizaron en un refractómetro Abbe 3L. Ver tabla 5.

5.3 Medidas de densidad

La densidad es la cantidad de masa de un cuerpo contenido en un volumen específico, la cual está relacionada estrechamente con la viscosidad [43], siendo de importancia determinante para diversos trabajos referentes a la caracterización mecánica de los materiales cristalinos y vítreos.

Las medidas de densidad de las diferentes muestras se realizaron utilizando la balanza digital Metler Toledo modelo AB204, como se muestra en el montaje (figura 1), utilizando agua destilada como referencia y basándose en el principio de Arquímedes. Ver tabla 5.

Tabla 5. Mediciones de densidad (ρ) en g/cm³, índices de refracción (n), camino óptico (l) en mm y cálculo de concentración (C) en mol/litro

VIDRIO	ρ	n	l	C
Fluoroaluminato 1	3.849	1.460	1.84	0.9106
Fluoroaluminato 2	3.886	1.427	2.93	0.846
Fluoroindato 1	5.3428	1.495	3.20	0.624
Fluoroindato 2	5.3438	1.489	3.03	0.6244

5.4 Espectroscopia de Absorción

Los espectros de absorción de las muestras dopadas con Er^{3+} en 2% mol, se realizaron en un CARY 50 BIO, (universidad de Antioquia), con una resolución de 0.4 nm, en un rango espectral de 190.4 -800 nm que comprende la región visible y una parte del ultravioleta, la cual no se tubo en cuenta en este trabajo. Las mediciones se iniciaron con el ajuste de una línea base (absorbancia nula), obteniéndose un espectro de absorción al aire, a temperatura ambiente y sin matriz vítrea. Posteriormente se introduce cada vidrio dentro del CARY 50 BIO. El dispositivo es manejado con ayuda de un software, obteniéndose las diferentes bandas de absorción del ion Er^{3+} en las diferentes matrices vítreas, cuyos espectros son mostrados:

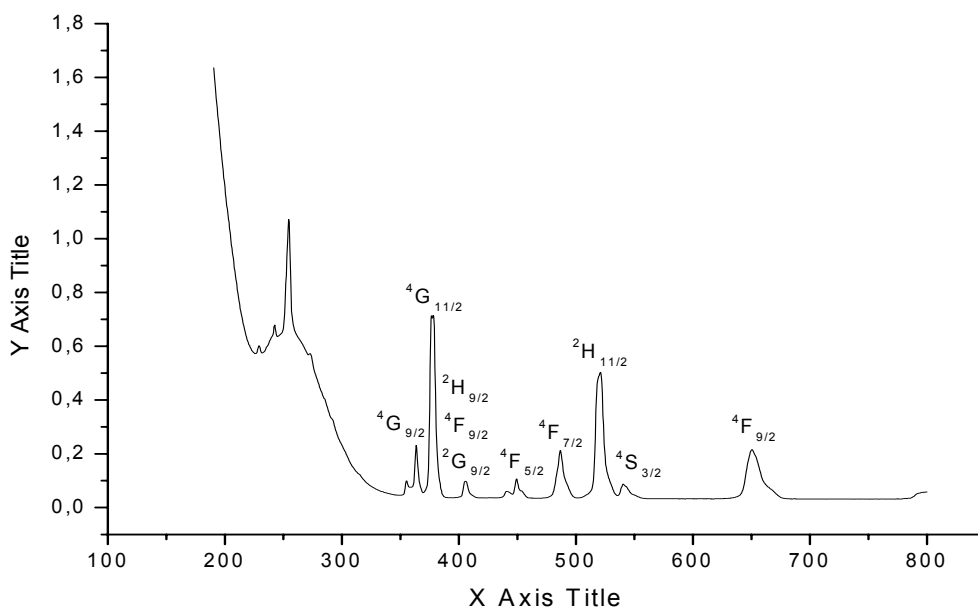


Figura 5.1 Espectro óptico del vidrio Fluoroaluminato1

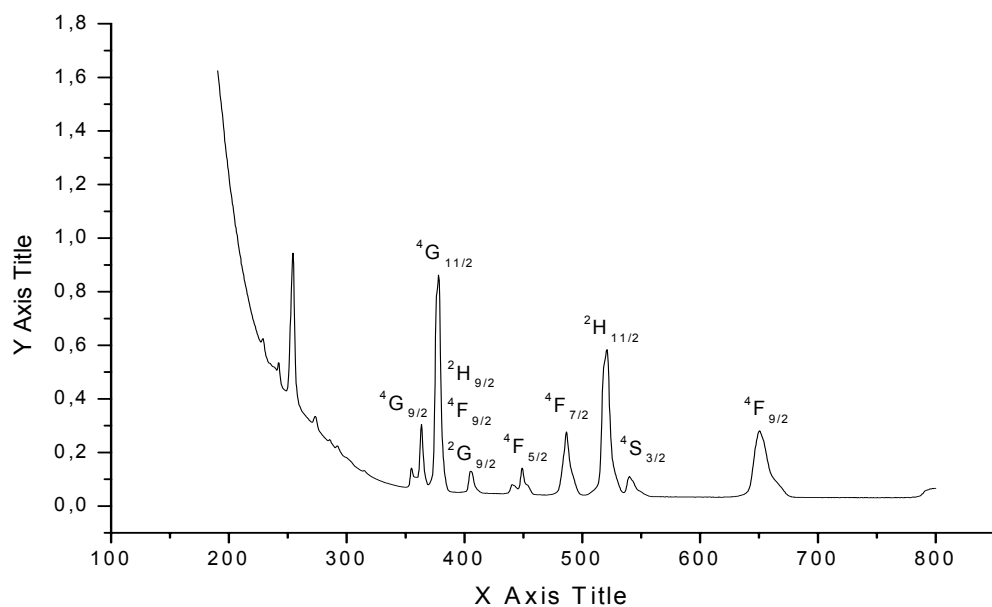


Figura 5.2 Espectro óptico del vidrio Fluoroaluminato 2

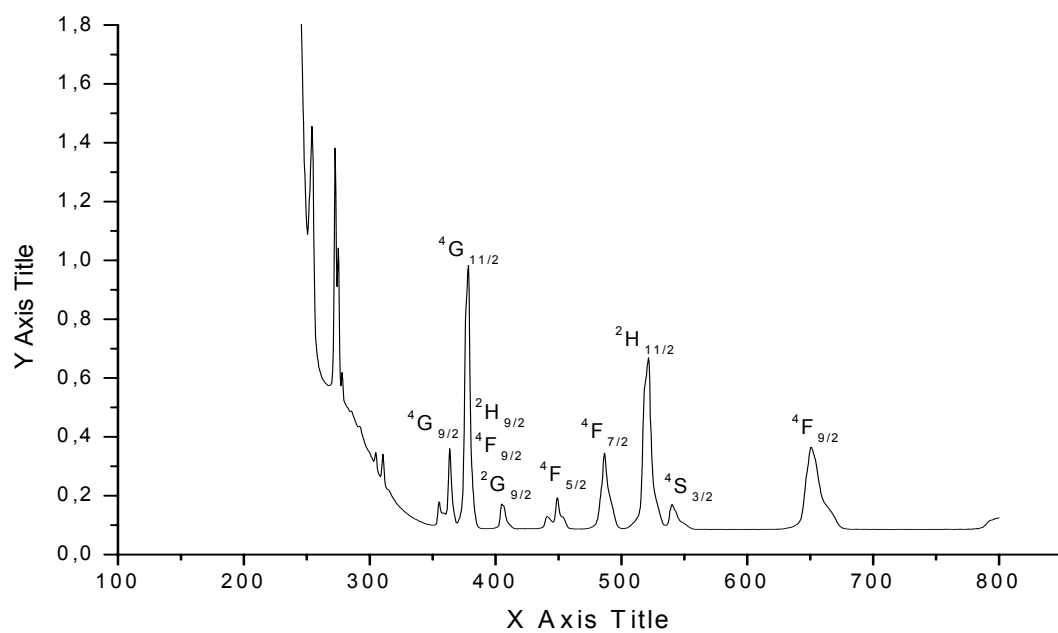


Figura 5.3 Espectro óptico del vidrio Fluoroindato 1

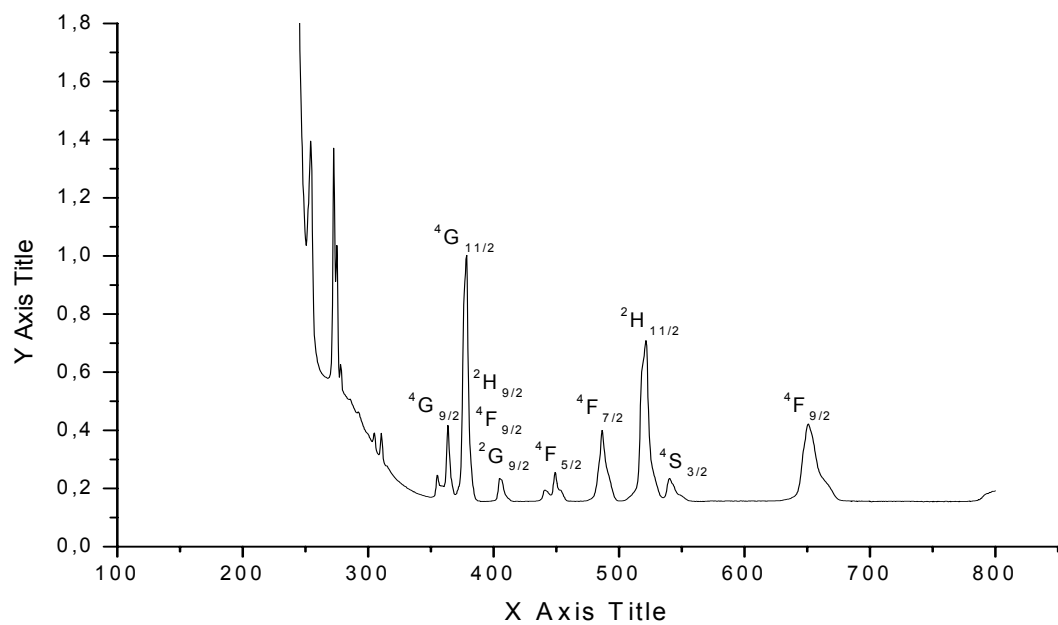


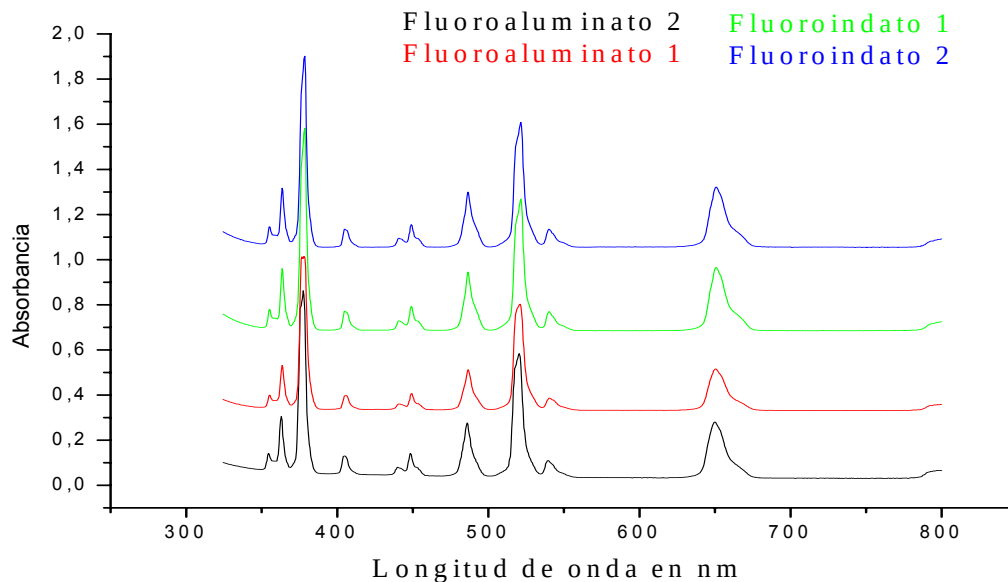
Figura 5.4 Espectro óptico del vidrio Fluoroindato 2

A partir de estos espectros de absorción se identificaron las transiciones electrónicas desde el estado fundamental $^4I_{15/2}$, atribuyendo a cada banda de absorción su respectivo primer nivel excitado.

6. Análisis y Discusión de los Resultados

En el presente capítulo se comparan los espectros de absorción obtenidos y se analizan los resultados de los cálculos de las fuerzas de oscilador experimentales, teóricas, y los parámetros fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 . Con base en lo anterior se realizará la discusión de las posibles causas de la hipersensitividad en el ion Er^{3+} .

6.1 Comparación de los espectros de absorción



Los espectros de absorción del Er^{3+} en las diferentes matrices son muy similares a diferencia de algunas bandas que exhiben leves, pero notorios cambios en la intensidad de unas bandas respecto de las otras (alto y ancho de las bandas). Los cambios en intensidad se deben en principio a las diferentes distribuciones de carga que rodean al ion Er^{3+} , representado en la diversidad de ambientes en el cual se encuentra como dopante.

Evidentemente, en cada espectro de absorción sobresalen dos bandas centradas alrededor de 380 nm y 525 nm. El interés se centra en que siendo las bandas más intensas, cumplen con las reglas de selección de la radiación cuadrupolar eléctrica (Ver sección 4.4). Lo anterior supondría, que contrario a lo que se observa, estas dos bandas deberían presentar una menor intensidad, ya que las otras líneas se atribuyen a los mecanismos de radiación dipolar eléctrica, que son en orden de magnitud mucho mayor. Estas dos bandas son conocidas como hipersensitivas.

6.2 Calculo de las fuerzas de oscilador experimentales.

Las áreas de cada banda de los espectros de absorción de los diferentes vidrios, así como los baricentros para cada una de ellas, fueron medidas con ayuda del programa **Origin 6.0**. El rango utilizado es el mismo para cada banda en los diferentes espectros de absorción analizados, con el fin de obtener un parámetro de comparación entre las distintas intensidades.

El cálculo de las fuerzas de oscilador experimental se realizó a partir de la siguiente ecuación:

$$P_{ex} = \frac{4.32 * 10^{-9}}{Cl \lambda^2} \int A(\sigma) d\sigma \quad (8)$$

Donde C es la concentración en mol/litro, l es el camino óptico en cm, λ es la longitud de onda correspondiente al baricentro en cm y $\int A(\sigma) d\sigma$ es el área bajo la curva de cada banda del espectro de absorción. Los resultados son reportados en la tabla 6. En la tabla 2 son incluidos los acrónimos de cada vidrio.

Tabla 6. Fuerzas de oscilador Experimentales f_{ex} ($\cdot 10^{-6}$)

FUERZAS DE OSCILADOR EXPERIMENTAL					
Estado	Baricentro cm^{-1}	APYMCSBNE	ACYSMBE	IZBGCE	IZBGSE
$^4F_{9/2}$	15372.79	2.16	1.46	1.81	1.91
$^4S_{3/2}$	18515.09	0.31	0.21	0.26	0.28
$^2H_{11/2}$	19190.17	3.76	2.54	3.15	3.33
$^4F_{7/2}$	20554.98	1.62	1.09	1.36	1.43
$^4F_{5/2}$	22271.71	0.29	0.19	0.24	0.26
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	24691.36	0.47	0.32	0.39	0.41
$^4G_{11/2}$	26462.03	7.46	5.04	6.26	6.61
$^4G_{9/2}$	27510.32	2.11	1.43	1.77	1.87

Como se puede observar en la tabla 6 las fuerzas de oscilador experimentales en el vidrio fluoroaluminato 1(APYMCSBNE) son mayores correspondientes a las bandas, comparadas con las respectivas otras tres matrices vítreas, obedeciendo el siguiente orden: APYMCSBNE> IZBGSE>IZBGCE>ACYSMBE.

6.2.1 Razones entre las fuerzas de oscilador experimentales

Las fuerzas de oscilador experimentales de las bandas correspondientes a las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, reportadas como hipersensitivas, son mayores que el resto de las bandas de cada espectro de absorción. La razón entre la fuerza de oscilador de cada banda hipersensitiva y las demás bandas, permitirán conocer en que factor varían respecto de las demás.

Tabla 7. Razones entre fuerzas de oscilador de una misma matriz.

RAZONES ENTRE LAS FUERZAS DE OSCILADOR DE LA MISMA MATRIZ					
Estados		APYMCSBNE	ACYSMBE	IZBGCE	IZBGSE
${}^2\text{H}_{11/2}$ /	${}^4\text{F}_{9/2}$	1.74	1.74	1.74	1.74
	${}^4\text{S}_{3/2}$	11.97	11.97	11.97	11.97
	${}^4\text{F}_{7/2}$	2.32	2.32	2.32	2.32
	${}^4\text{F}_{5/2}$	13.05	13.05	13.05	13.05
	$({}^2\text{G}, {}^4\text{F}, {}^4\text{H})_{9/2}$	8.04	8.04	8.04	8.04
	${}^4\text{G}_{9/2}$	1.78	1.78	1.78	1.78
${}^4\text{G}_{11/2}$ /	${}^4\text{F}_{9/2}$	3.52	3.52	3.52	3.52
	${}^4\text{S}_{3/2}$	24.17	24.17	24.17	24.17
	${}^4\text{F}_{7/2}$	4.69	4.69	4.69	4.69
	${}^4\text{F}_{5/2}$	26.35	26.35	26.35	26.35
	$({}^2\text{G}, {}^4\text{F}, {}^4\text{H})_{9/2}$	16.22	16.22	16.22	16.22
	${}^4\text{G}_{9/2}$	3.59	3.59	3.59	3.59

Como se observa en la tabla 7, la razón entre las fuerzas de oscilador ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{F}_{9/2}$ es constante en todas las matrices vítreas. Las demás relaciones presentan el mismo comportamiento para cada uno de los diferentes estados. El resultado anterior puede indicar que las probabilidades de transición se mantienen iguales, independiente del ambiente que rodee al ion Er^{3+} .

Las comparaciones de las fuerzas de oscilador de un mismo estado entre las diferentes matrices es quizá lo que más interesa. Los valores se reportan en la tabla 8. Por razones de sencillez se abreviaran los nombres de los vidrios de la siguiente manera: Fluoroaluminato 1=A1, Fluoroaluminato 2= A2, Fluoroindato 1=I1 y Fluoroindato 2= I2.

Tabla 8. Razones entre fuerzas de oscilador para las distintas matrices

RAZONES ENTRE LAS FUERZAS DE OSCILADOR DE LAS DIFERENTES MATRICES						
Estado	A1/I2	A1/I1	A1/A2	I2/I1	I2/A2	I1/A2
$^4F_{9/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^4S_{3/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^2H_{11/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^4F_{7/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^4F_{5/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^4G_{11/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241
$^4G_{9/2}$	1.129	1.191	1.479	1.055	1.31	1.241

Como se puede observar en la tabla 8, todas las razones entre las fuerzas de oscilador experimentales de las diferentes matrices, como por ejemplo A1/I2 resultan ser aproximadamente constantes en cada uno de los diferentes estados. Las demás razones presentan el mismo comportamiento. Lo interesante de los resultados radica en que las fuerzas de oscilador de una matriz son múltiplos de las demás. Así se dan las relaciones:

$$f(A1) = 1.129 f(I2), \quad f(A1) = 1.191 f(I1), \quad f(A1) = 1.479 f(A2), \quad f(I2) = 1.055 f(I1), \\ f(I2) = 1.31 f(A2), \quad f(I1) = 1.241 f(A2).$$

6.3 Calculo de los parámetros fenomenológicos de intensidad $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$

Utilizando el método de mínimos cuadrados, y haciendo uso de los valores de las fuerzas de oscilador experimental (tabla 6), junto con los elementos de matriz (tabla 9) para el operador dipolar eléctrico, se calcularon los parámetros τ_2, τ_4, τ_6 . La relación existente entre estos y los parámetros fenomenológicos $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ se da mediante la siguiente ecuación.

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3 h}{8 \pi^2 m_e c \chi} \tau_{\lambda} \quad (9)$$

Donde h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón. $\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ Es la corrección del campo de Lorentz al índice de refracción. Los parámetros fenomenológicos se encuentran incluidos en la tabla 10.

Tabla 9. Elementos de matriz del operador dipolar eléctrico.

ELEMENTOS DE MATRIZ DEL OPERADOR DIPOLAR ELÉCTRICO				
Estado	Baricentro cm^{-1}	U^2	U^4	U^6
$^4F_{9/2}$	15372.79	0,0000	0,5354	0,4618
$^4S_{3/2}$	18515.09	0,0000	0,0000	0,2211
$^2H_{11/2}$	19190.17	0,7125	0,4125	0,0925
$^4F_{7/2}$	20554.98	0,0000	0,1469	0,6266
$^4F_{5/2}$	22271.71	0,0000	0,0000	0,2232
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	24691.36	0,0000	0,0189	0,2256
$^4G_{11/2}$	26462.03	0,9183	0,5262	0,1172
$^4G_{9/2}$	27510.32	0,0000	0,2416	0,1235

Tabla 10. Parámetros fenomenológicos Ω_λ ($\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)

PARÁMETROS FENOMENOLÓGICOS			
Vidrio	Ω_2	Ω_4	Ω_6
Fluoroaluminato 1	1.75	2.71	0.73
Fluoroaluminato 2	1.21	1.88	0.55
Fluoroindato 1	1.43	2.22	0.6
Fluoroindato 2	1.51	2.35	0.64

El parámetro fenomenológico Ω_2 , como se ha expuesto en la sección 4.3 se relaciona con la sensibilidad de los iones lantánidos a las perturbaciones

producidas por el potencial producido por el ambiente que lo rodea. De esta manera, se puede observar que los iones de Er^{3+} son más sensibles en la matriz fluoroaluminata, debido a que la inhomogeneidad de su entorno es mayor que en las demás matrices. Las muestras presentan una estructura interna más homogénea. En términos de parámetros fenomenológicos Ω_2 las matrices toman el siguiente orden: APYMCSBNE>IZBGSE>IZBGCE>ACYSMBE. La última matriz siendo la de menor parámetro de intensidad fenomenológico Ω_2 , es la más homogénea en su estructura interna. Además los valores $\Omega_2 < 2.0$ indican covalencia en los enlaces de los diferentes vidrios.

Los vidrios fluoroindatos fabricados tienen el mismo número de componentes, a diferencia de la sustitución de CaF_2 en la matriz fluoroindata 1 por SrF_2 en la matriz fluoroindata 2. Este cambio de componentes introdujo una mayor inhomogeneidad en la estructura del material. La consecuencia directa se observa en los mayores valores de las fuerzas de oscilador y consecuentemente de los parámetros Ω_2 para el vidrio fluoroindato 2. De igual forma, los valores superiores para las fuerzas de oscilador de la matriz fluoroaluminata 1, respecto de la matriz fluoroaluminata 2, se debe a la adición de NaF_2 y en especial de P_2O_5 en la matriz.

Una posible explicación de los cambios estructurales de los materiales, se basa en dos hipótesis: la primera radica en que los iones nuevos en las matrices tienen un radio iónico que difiere en una proporción bastante significativa respecto del promedio de los radios iónicos en el material. Este caso se presenta en la matriz fluoroaluminata 1 al agregarse P_2O_5 y NaF a partir de los compuestos de la matriz fluoroaluminata 2. El P tiene un radio iónico de $2.12 \text{ \AA}^0$ o $0.34 \text{ \AA}^0$ dependiendo de la valencia con la efectúe los enlaces y el promedio de los radios iónicos en el material es de aproximadamente $1 \text{ \AA}^0$. La comparación anterior muestra que el

fósforo al ser incluido en la composición, tiende a producir desorden en las estructuras internas.

La segunda hipótesis radica en que el reemplazo de un elemento por otro en la composición, producirá desordenes estructurales si los elementos difieren significativamente en sus radios iónicos. Por ejemplo los radios iónicos del Sr y el Ca son de $1.13 \text{ \AA}$ y $1.33 \text{ \AA}$ respectivamente. La leve pero significativa diferencia en los radios iónicos, produce como consecuencia cambios en los parámetros Ω_2 .

6.4 Calculo de las fuerzas de oscilador teóricas

Las fuerzas de oscilador teóricas fueron calculadas para comparar, si la teoría y la experimentación concuerdan. El calculo se realizó a partir de la ecuación 2 expuesta en la sección 4.1. Los valores son reportados en las tablas 11, 12, 13 y 14.

Tabla 11. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} ($\cdot 10^{-6}$), experimentales f_{ex} ($\cdot 10^{-6}$), Δf ($\cdot 10^{-6}$) y rms ($\cdot 10^{-8}$) del vidrio fluoroaluminato 1.

VIDRIO FLUOROALUMINATO 1				
Estado	f_{ex}	f_{teo}	Δf	rms
$^4F_{9/2}$	2.16	2.42	-0.27	11.936
$^4S_{3/2}$	0.31	0.26	0.05	2.224
$^2H_{11/2}$	3.76	4.11	-0.35	15.594
$^4F_{7/2}$	1.62	1.55	0.07	2.939
$^4F_{5/2}$	0.29	0.32	-0.03	1.472
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	0.47	0.47	-0.003	0.144
$^4G_{11/2}$	7.46	7.26	0.2	8.774
$^4G_{9/2}$	2.11	1.81	0.31	13.649

Tabla 12. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} ($\cdot 10^{-6}$), experimentales f_{ex} ($\cdot 10^{-6}$), Δf ($\cdot 10^{-6}$) y rms ($\cdot 10^{-8}$) del vidrio fluoroaluminato 2.

VIDRIO FLUOROALUMINATO 2				
Estado	f_{ex}	f_{teo}	Δf	rms
$^4F_{9/2}$	1.46	1.64	-0.18	8.068
$^4S_{3/2}$	0.21	0.18	0.03	1.501
$^2H_{11/2}$	2.54	2.78	-0.24	10.545
$^4F_{7/2}$	1.09	1.05	0.04	1.986
$^4F_{5/2}$	0.19	0.22	-0.02	0.995
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	0.32	0.32	-0.002	0.098
$^4G_{11/2}$	5.04	4.91	0.13	5.934
$^4G_{9/2}$	1.43	1.22	0.21	9.226

Tabla 13. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} ($\cdot 10^{-6}$), experimentales f_{ex} ($\cdot 10^{-6}$), Δf ($\cdot 10^{-6}$) y rms ($\cdot 10^{-8}$) del vidrio fluoroindato 1.

VIDRIO FLUOROINDATO 1				
Estado	f_{ex}	f_{teo}	Δf	rms
$^4F_{9/2}$	1.81	2.03	-0.22	10.018
$^4S_{3/2}$	0.26	0.22	0.04	1.865
$^2H_{11/2}$	3.15	3.45	-0.29	13.089
$^4F_{7/2}$	1.36	1.30	0.06	2.468
$^4F_{5/2}$	0.24	0.27	-0.03	1.235
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	0.39	0.4	-0.003	0.121
$^4G_{11/2}$	6.26	6.09	0.16	7.366
$^4G_{9/2}$	1.77	1.52	0.26	11.453

Tabla 14. Fuerzas de oscilador teóricas f_{teo} ($\cdot 10^{-6}$), experimentales f_{ex} ($\cdot 10^{-6}$), Δf ($\cdot 10^{-6}$) y rms ($\cdot 10^{-8}$) del vidrio fluoroindato 2.

VIDRIO FLUOROINDATO 2				
Estado	f_{ex}	f_{teo}	Δf	r.m.s.
$^4F_{9/2}$	1.91	2.15	-0.24	10.572
$^4S_{3/2}$	0.28	0.23	0.04	1.969
$^2H_{11/2}$	3.33	3.64	-0.31	13.814
$^4F_{7/2}$	1.43	1.37	0.06	2.603
$^4F_{5/2}$	0.26	0.28	-0.03	1.303
$(^2G, ^4F, ^4H)_{9/2}$	0.41	0.42	-0.003	0.128
$^4G_{11/2}$	6.61	6.43	0.17	7.773
$^4G_{9/2}$	1.87	1.60	0.27	12.088

La comparación de las tablas 11, 12, 13 y 14, muestra al r.m.s del vidrio fluoroaluminato 1 con los valores más grandes, lo cual significa que es el que menos se ajusta a la teoría. Es interesante notar que el r.m.s se ajusta de acuerdo a los valores tomados por el parámetro fenomenológico Ω_2 en cada matriz, es decir a mayor Ω_2 , mayor r.m.s. Este comportamiento se puede atribuir a que la teoría de Judd y Ofelt, es elaborada para materiales cristalinos y adaptada a sistemas vítreos.

En las cuatro tablas, los estados $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$ y $^4G_{9/2}$ son los que presentan las mayores desviaciones Δf . Lo interesante a destacar es que de los cuatro estados aparecen las dos bandas hipersensitivas $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$. Sin embargo los restantes estados presentan un buen ajuste a la teoría.

6.5 Comparación con los parámetros fenomenológicos Ω_2 de vidrios y cristales reportados en la literatura.

En la literatura aparecen reportados una lista extensa de cristales y vidrios [24], en la que se hace una descripción general de estos parámetros. En la tabla 15 se incluyen algunos vidrios con el número de componentes (a diferencia de los cristales) similares a los utilizados en el presente trabajo; para comparación también se incluyen algunos cristales.

Tabla 15. Parámetros fenomenológicos Ω_2 ($\cdot 10^{-20}$ cm²) reportados en la literatura.

VIDRIOS Y CRISTALES REPORTADOS EN LA LITERATURA			
Vidrios	Ω_2	cristales	Ω_2
AYLMCSBE	1.28	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Er	0.19
IZSNBGE	2.17	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :20Er	0.32
IBZYTE	2.19	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :29Er	0.40
NPCE	2.25	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :17Er	0.45
IZSNBGE	2.45	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :17Er	0.56
APYMCSBNE	2.91	LiYF ₄ :Er	0.97
Er ³⁺ en vidrio fosfato	4.76	ErP ₅ O ₄	1.68

Como se puede observar en la tabla 15 los valores de Ω_2 para cristales es en general <1, pero los valores para los diferentes vidrios son en promedio >2. Tomando Ω_2 como parámetro de orden, lo anterior permite inferir que los vidrios fabricados en este trabajo son muy homogéneos, ya que los valores de Ω_2 son bastante cercanos a 1.

El vidrio fosfato presenta un Ω_2 igual a 4.76 y el cristal en base a óxido de fósforo un Ω_2 igual a 1.68. Esto permite inferir que en estos medios los iones Er^{3+} son altamente sensibles. Además se corrobora la observación hecha en la sección 6.3, donde la adición de fósforo produce fuertes cambios en los ambientes químicos de estos materiales, aumentando el valor de los parámetros fenomenológicos Ω_2 .

6.6 Discusión sobre la hipersensitividad en Er^{3+}

La variación de las componentes en un vidrio determinado, mostró como resultado, diferentes fuerzas de oscilador para las transiciones $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (hipersensitivas) en los diferentes vidrios. La diferencia de los valores es pequeña, lo que implica que independientemente del tipo del ambiente en que se encuentre el ion lantánido Er^{3+} , las intensidades de las líneas no cambian significativamente. Lo anterior descarta que las fuertes intensidades en los espectros de absorción del ion Er^{3+} sean producidas por la variación de alguna de las componentes en los materiales.

Los pequeños valores de los parámetros de intensidad Ω_2 permaneciendo positivos (ceranos a los cristales), permiten inferir que el mecanismo de dieléctrico inhomogeneo es más dominante que el mecanismo de acoplamiento dinámico, a pesar de que ambos mecanismos estén presentes.

La observación anterior, radica en que el mecanismo de acoplamiento dinámico depende básicamente de la polarizabilidad del sistema, siendo esta directamente proporcional a las fuerzas de oscilador (Ecuación 5):

$$\beta = \sum_f \frac{1}{m_e (\omega_{if}^2 - \omega^2)} f_{teo}$$

Debido a la relación existente entre los parámetros de intensidad Ω_2 y las fuerzas de oscilador, se puede decir que los pequeños valores de Ω_2 son consecuencia de los bajos valores de las fuerzas de oscilador. De acuerdo con la ecuación 5, esto implica que la polarizabilidad del sistema también es pequeña.

Finalmente, se puede decir que las nubes electrónicas de los electrones libres en el ion Er^{3+} pueden ser más distorsionadas en el vidrio fluoroaluminato 1, y menos afectadas en el vidrio fluoroaluminato 2.

7. Conclusiones

1. Los distintos ambientes químicos que rodean al ion tierra rara Er^{3+} , no afectan las probabilidades de transición de los electrones de un estado a otro.
2. Los valores de las fuerzas de oscilador y los parámetros fenomenológicos de intensidad Ω_2 son mayores en el vidrio fluoroaluminato 1, atribuyéndosele este comportamiento a la mayor inhomogeneidad del ambiente químico que rodea al ion tierra rara Er^{3+} . Además la gran inhomogeneidad se atribuye a la adición de fósforo en el sistema.
3. La variación de las componentes en una familia determinada no son la causa de la aparición de las líneas hipersensitivas.
4. Las matrices fabricadas presentan una gran homogeneidad al ser comparadas con diferentes vidrios y cristales reportados en la literatura.
5. El reemplazo de un elemento por otro en un material vítreo con radios iónicos significativamente diferentes, producirá cambios estructurales, que se evidencian en la variación de los valores de los parámetros fenomenológicos Ω_2 .
6. La inclusión de un elemento con radio iónico significativamente diferente al promedio de los radios iónicos de una composición establecida, producirá cambios estructurales y consecuentemente cambios en los parámetros fenomenológicos Ω_2 .
7. A medida que crece la inhomogeneidad en un material, disminuye la precisión en los resultados utilizando la teoría de Judd y Ofelt.

8. Debido a la homogeneidad de las muestras la hipersensitividad es atribuida al mecanismo de dieléctrico inhomogeneo.

8. Referencias

- [1] Chahrazede Benhamidèche, Ahmed Boutarfaia, Marcel Poulain, Journal of Alloys and Compounds 366 (2004) 233–240
- [2] Doris Ehrt, Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 135–141.
- [3] M. Poulain, M. Poulain, G. Mazé, Fluoride Glasses, French Patent 2,478,618 (1980).
- [4] S. Takahashi, S. Shibata, T. Kanamori, S. Mitachi, T. Manabe, Am. Ceram. Soc. Ed. 2 (1981) 74.
- [5] Long Zhang, HeFang Hu The fluorescence properties of highly-doped erbium fluoroaluminate glass pumped at 800 and 980 nm, Journal of Non-Crystalline Solids 326&327 (2003) 353–358
- [6] Jose Expedito C. Silva, Gilberto F. de Sa, Petrus A. Santa-Cruz, Journal of Alloys and Compounds 323–324 (2001) 336–339.
- [7] Hongtao Suna, Liyan Zhanga, Shiqing Xua, Shixun Daia, Junjie Zhanga, Lili Hua, Zhonghong Jianga, Journal of Alloys and Compounds 391 (2005) 151–155.
- [8] D.F. de Souza, L.F.C. Zonetti, M.J .V. Bell, R. Rebullenger, A.C. Hernandez, L.A.O. Nunes, J. Appl. Phys. 85 (5) (1999) 2502
- [9] J.F. Philipps, T. Toöpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, Appl. Phys. B 72 (2001) 399.
- [10] Ju H. Choia, Alfred Margaryanb, Ashot Margaryanb, Frank G. Shia, Journal of Alloys and Compounds 396 (2005) 79–85
- [11] G.A. Kumar, E. De la Rosa-Cruz b, K. Ueda, A. Martínez , O. Barbosa-Garcia, Optical Materials 22 (2003) 201–213
- [12] Ahmed Boutarfaia, Marcel Poulain, Solid State Ionics 144 2001 117–121.
- [13] A Flórez, J.F. Martínez, M. Flórez, P. Porcher, Journal of non cristaline solids 284 (2001) 261-267.
- [14] J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 41, 67 (1937)
- [15] H.A Bethe, F.H. Spedding, Phys. Rev. 52 (1937) 454

- [16] B.R. Judd, Phys.Rev.127, 750 (1962)
- [17] G.S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare earth ions. J. Chem. Phys., 37(3): 511, 1962.
- [18] Materials Science and Engineering B 122 (2005) 94–99, Digonnet, Michel J. F
- [19] S. Jiang, et al., Opt. Eng. 37 (1998) 3282.
- [20] S. Taccheo, et al., Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2621.
- [21] S. Tanabe, Journal of Non-Crystalline Solids 259 (1999) 1±9
- [22] S.A. Lopez-Riveraa, J. Martina, A. Florezb, V. Balassone, Journal of Luminescence 106 (2004) 291–299.
- [23] W.A. Pisarski a, T. Goryczka, B. Wodecka Du's, M. Płonska, J. Pisarska, Materials Science and Engineering B 122 (2005) 94–99]
- [24] Kart A. Gschneidner, LeRoy Eyring, handbook on the physics and chemistry of rare earths, volumen 25
- [25] A.S. Davydov, quantum mechanics pag 317.
- [26] Freed S; Rev. Mod. Phys. 14, 105 (1942)
- [27] Moeller, T. Brantley, J. C.: Am Chem.Soc. 72, 5447 (1950)
- [28] Robert D. Peacock, The Intensities of Lanthanides f-f Transitions.
- [29] B.R. Judd, J. Chem. Phys.70, 1jun. (1979).
- [30] V.K. Tikhomirov, S.A. Tikhomirova, Journal of Non-Crystalline Solids 274 (2000) 50±54.
- [31] H.A. Hussain, K. Iftikhar, Spectrochimica Acta Part A 59 (2003) 1061-1074.
- [32] Yong Gyu Choi, Richard J. Curry, Bong Je Park, Kyong Hon Kim, Jong Heo, Dan W. Hewak, Chemical Physics Letters 403 (2005) 29–34.
- [33] Shunsuke Ono and Setsuhisa Tanabe, IEEE journal of quantum electronics, vol. 40, no. 12, december 2004.
- [34] G. Vijaya Prakash, Materials Letters 46 2000 15–20.
- [35] Azad A. Khan, H.A. Hussain, K. Iftikhar, Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 2087–2092.
- [36] Blasse, G. Bril, J. Phys. Chem.Solids 27, 1587 (1966).

- [37] Rakestraw J. W., Dieke G. H., J. Chem. Phys. 42, 873 (1965).
- [38] Gruen D. M., DeKock C. W., Advan. Chem. Ser. 71, 102 (1967).
- [39] Henrie D. E., Choppin G. R., J. Chem. Phys. 49, 477 (1965).
- [40] R. D. Peacock, Chem. Phys. Letters 16, 590 (1972).
- [41] C. K. Jorgensen, B. R. Judd, Mol. Phys. 8, 281 (1964).
- [42] S. F. Mason, R. D. Peacock, B. Stewar, Chem. Phys. 5, 1280 (1975).

