

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS  
FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION  $\text{Sm}^{+3}$**

**ALVARO HERRERA CARRILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS  
FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION  $\text{Sm}^{+3}$**

**ALVARO HERRERA CARRILLO**

**Tesis de grado presentado como requisito para optar el titulo de:  
Físico**

**Director:**

**DR. ANCIZAR FLÓREZ**

**Codirector:**

**M.Sc. MILTON FLÓREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**ESCUELA DE FÍSICA**

**BUCARAMANGA**

**2005**

***A Dios, por su inmensa gloria y sabiduría.***

***A mis padres, por su apoyo incondicional y esfuerzo  
por ver la mañana clara del destino.***

***A mis hermanos, causas de inspiración para culminar  
esta etapa de mi vida***

***A mi novia, por compartir la gracia del amor.***

ALVARO HERRERA CARRILLO

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser mi camino y haberme brindado la vida

Al Dr. Ancizar Flórez, por sus consejos orientados hacia la verdad, y por sus enseñanzas encauzadas hacia la sabiduría.

A la Universidad Industrial de Santander

A todos aquellos que sembraron en mí la confianza de culminar una etapa mas de mi destino.

A la Universidad de Los Andes (Mérida, Venezuela) por haberme facilitado las herramientas necesarias para culminar este proyecto.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. EL ESTADO VÍTREO	5
1.1 VIDRIOS DE SÍLICA	7
1.2 VIDRIOS CON BASE EN HALUROS	7
1.2.1 VIDRIOS FLUORUROS.	9
1.2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS VIDRIOS FLUORUROS.	12
2. LAS TIERRAS RARAS	14
2.1 CONFIGURACION ELECTRONICA	14
2.2 ESTADOS DE OXIDACIÓN	15
2.3 ESPECTROSCOPIA DE LAS TIERRAS RARAS.	16
2.4 APLICACIONES	19
3. ATENUACION Y ENERGIA FONONICA	22
3.1 ATENUACIÓN	22
3.2 ENERGÍA FONONICA	25
4. TEORÍA DE JUDD-OFELT	26
4.1 INTRODUCCIÓN	26
4.2 HIPOTESIS DE LA TEORIA DE JUDD-OFELT	27
4.3 ANALISIS DE LA TEORIA DE JUDD-OFELT	28
4.4 FUERZA DE OSCILADOR TEORICO	28

4.5 TRANSICIONES DE DIPOLO MAGNETICO	32
4.6 TRANSICIONES HIPERSENSITIVAS	33
4.7 PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS	36
5. PARTE EXPERIMENTAL	38
5.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
5.1.1 PREPARACIÓN DE LOS VIDRIOS	38
5.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS.	40
5.1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	42
6. CALCULOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS	45
6.1 FUERZA DE OSCILADOR EXPERIMENTAL	45
6.2 PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega\lambda$	47
6.3 PROCESOS DE RELAJACIÓN	55
6.4 PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS DEL ION SM+3 EN VIDRIOS FLUOROINDATOS	56
7. CONCLUSIONES	60
8. PROPUESTAS FUTURAS	61
BIBLIOGRAFÍA	65

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Formación vítrea y cristalina en función de la temperatura.	6
Figura 2. Transmisión óptica de algunos cristales, vidrios fluoruros y vidrios de sílice	13
Figura 3. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones	19
Figura 4. Niveles de energía de los lantánidos trivalentes	21
Figura 5. Curva de atenuación en función de la energía del fotón y de la longitud de onda para un material sin ninguna impureza	23
Figura 6. Evolución temporal de la atenuación	24
Figura 7. Niveles de energía del ion Sm <sup>+3</sup> en el rango de 5000 a 7041 cm <sup>-1</sup> .	35
Figura 8. Línea espectral hipersensitiva para el Sm <sup>+3</sup> en vidrio fluorindato a temperatura ambiente y 16°K	36
Figura 9. Espectro de absorción de la matriz Fluoroindata, en el rango de 300 nm a 2200 nm	43
Figura 10. Espectros de absorción para vidrios fluorindatos dopados con Sm <sup>+3</sup> para diversas concentraciones.	43

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composiciones estándar de vidrios fluoroindatos (en mol %)	12
Tabla 2. Configuración electrónica de átomos e iones tripositivos de las tierras raras.	15
Tabla 3. Estados de oxidación de las tierras raras.	16
Tabla 4. Transiciones hipersensitivas de algunas tierras raras	34
Tabla 5. Reactivos químicos, grado de pureza y proveedores	38
Tabla 6. Densidad de vidrios fluoroindatos dopados con $\text{Sm}^{+3}$ para varias concentraciones.	40
Tabla 7. Índices de refracción y camino óptico para vidrios fluoroindatos dopados con Samario para diversas concentraciones	41
Tabla 8. Fuerzas de oscilador experimental $f_{\text{exp}} * 10^{-6}$ y baricentros [ $\text{cm}^{-1}$ ] en vidrios fluoroindatos dopados con $\text{Sm}^{+3}$ para diversas concentraciones. Estado base ${}^6\text{H}_{5/2}$	46
Tabla 9. Valores de los elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \  U^\lambda \  f^N J' \rangle^2$ , con $\lambda = 2, 4, 6$ .	48
Tabla 10. Fuerza de oscilador experimental $f_{\text{exp}} * 10^6$ y teórica o calculada $f_{\text{cal}} * 10^{-6}$ , parámetros de intensidad, $\Omega_\lambda * 10^{-20}$ , y r.m.s. $* 10^{-6}$ para las diferentes concentraciones de $\text{Sm}^{+3}$ en vidrios fluoroindatos.	49
Tabla 11. Parámetros de intensidad $\Omega_\lambda * 10^{-20}$ para la región de “alta energía”	51
Tabla 12. Fuerza de oscilador experimental y teórica $* 10^{-6}$ , parámetros de intensidad, $* 10^{-20}$ , y rms, $* 10^{-6}$ para las diferentes concentraciones de $\text{Sm}^{+3}$ para la región infrarroja, “baja energía”	52

Tabla 13. Parámetro $\Omega_2$ , $\cdot 10^{-20}$ , en diversas matrices.	53
Tabla 14. Relación de los parámetros $\Omega_4/\Omega_6$	54
Tabla 15. Valores de los parámetros espectroscópicos: $A_{JJ'}$ , $\beta_{JJ'}$ , $\tau_R$ , $\rho_p$ , y relajación no radiativa $W_{JJ'}$ .	57

## RESUMEN

### TITULO

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION TIERRA RARA  $\text{Sm}^{+3}$ \*

### AUTOR

HERRERA C. ALVARO\*\*

### PALABRAS CLAVES

Vidrios Fluoroindatos  
Teoría de Judd- Ofelt  
Parámetros de intensidad  
Parámetros espectroscópicos.

### DESCRIPCION

En este trabajo se prepararon vidrios fluoroindatos con la siguiente composición:  $(40-x)\text{In}-20\text{Sr}-16\text{Ba}-20\text{Zn}-2\text{Gd}-2\text{Na}-x\text{M}$ , con  $x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4$  y  $5$  mol % de  $\text{Sm}^{+3}$  en una cámara seca. A partir de las muestras preparadas se obtuvieron los espectros de absorción a temperatura ambiente a un rango de 300 a 2500 nm. Las fuerzas de oscilador experimental  $F_{\text{exp}}$  fueron medidas determinando las áreas de todas las bandas de absorción. A todas las muestras se le midieron los siguientes parámetros físicos: densidad, índice de refracción y camino óptico. A partir de la fuerza del oscilador experimental  $F_{\text{exp}}$ , utilizando la teoría de Judd Ofelt y el método de mínimos cuadrados (RMS) se obtuvieron los parámetros de intensidad fenomenológicos  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda = 2,4,6$ ), fuerzas del oscilador teóricos  $f_{\text{cal}}$ , se calcularon los parámetros espectroscópicos característicos: tiempo de vida media radiativa  $\tau_R$ , probabilidad de transición entre multipletes  $A_{ij}$ , sección transversal  $\rho_P$  para la emisión estimulada y canales de relajación  $\beta_{ij}$  y probabilidad de decaimiento no radiativo  $W_{\text{NR}}$ , a través de las cuales se evaluaron las potenciales aplicaciones.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Física. Director Ancizar flórez

## SUMMARY

### TITLE

PREPARATION AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF FLUOROINDATES GLASSES DOPED WITH RARE EARTH ION  $\text{Sm}^{+3}$

### AUTHOR

HERRERA C. ALVARO \*\*

### KEY WORDS

Fluoroindatos Glasses  
Judd- Ofelt theories  
Intensity parameters  
Spectroscopical parameters.

### DESCRIPTION

In this work was preparing fluoroindates glasses with the follow composition:  $(40-x)\text{In}-20\text{Sr}-16\text{Ba}-20\text{Zn}-2\text{Gd}-2\text{Na}-x\text{M}$ , with  $X= 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0$  mol% of  $\text{Sm}^{+3}$  in one dry box. The absorption spectra at room temperature in the range 300-2500 nm were obtained. The experimental oscillator strengths were determined from the areas under the absorption bands. For all the samples was measure the follow physical parameters: density, refractive index and optical way. The standard Judd- Ofelt theory and least- squares fit was using to obtain the intensity parameters,  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda =2,4,6$ ), as well as the spectroscopical parameters; transition probabilities  $A_{ij}$ , branching ratios  $\beta_{ij}$ , radiative lifetimes  $\tau_R$ , cross- section  $\rho_P$ , and multiphonon rate  $W_{NR}$ , through which the potential applications were evaluated.

---

\* Work of grade

\*\* Faculty of Sciences, School of Physics. Director Ancizar Flórez.

## GLOSARIO

INDICE DE REFRACCION: El índice de refracción ( $n$ ) mide la razón entre la velocidad de la radiación en el vacío,  $c$ , y la velocidad de radiación en el medio,  $c_m$  ( $n=c/c_m$ ).

FUERZA DE OSCILADOR: Determina el número promedio de electrones por átomo, los cuales pueden ser excitados en una línea espectral correspondiente a una transición de dipolo eléctrico desde un estado base  $|A\rangle$  hasta un estado excitado  $|B\rangle$ .

LASER: Light amplification stimulated emission radiation.

PARAMETROS DE INTENSIDAD: Parámetros que ajustan el modelo de Judd-Ofelt con los valores de la fuerza de oscilador experimental de acuerdo al ajuste dado por el método de mínimos cuadrados.

TEORIA DE JUDD- OFELT: Teoría que explica convenientemente las intensidades de absorción para la mayoría de los iones lantánidos.

TIERRAS RARAS: Son el grupo de elementos químicos del sistema periódico denominados lantánidos. Este grupo incluye los elementos con números atómicos del 58 al 71, desde el Ce al Lu, aunque con frecuencia, el Lantano se incluye en este grupo.

TRANSICIONES HIPERSENSIBLES: Transiciones 4f-4f de los iones lantánidos trivalentes cuyas intensidades son muy sensibles a la matriz donde son introducidas.

## INTRODUCCION

Desde el comienzo de la historia de la humanidad, uno de los factores que ha constituido un elemento vital para su evolución y desarrollo son las comunicaciones. La continua necesidad de mejorarlas lleva implícito el surgimiento de nuevos sistemas de comunicación.

Debido inicialmente a problemas de saturación del medio de transmisión, fue necesario recurrir a medios con mayor capacidad que los existentes. Cuando se implementaban tales medios, se acudía a la instalación de cable coaxial o radio enlaces, que implicaban un mayor ancho de banda, lo que a su vez, exigía el empleo de frecuencias cada vez más altas.

La utilización de los nuevos medios de transmisión llevaban consigo la necesidad de eliminar las interferencias electromagnéticas, mejorar el aislamiento eléctrico, reducir la atenuación sobre todo en un ancho de banda grande, crear el blindaje que garantizará estabilidad en medios turbulentos entre otras.

De la observación hecha por Tyndall<sup>1</sup> sobre la forma como un haz de luz se mantenía dentro de un chorro de agua, surgió la idea de transmitir información a través la luz. Esta idea fue materializada por los señores Kao y Hoffmann en 1966<sup>1</sup>, quienes propusieron utilizar la luz para transmitir información a través de un medio análogo, una fibra, la que inicialmente fue fabricada a base de óxido de sílice, dando así los primeros pasos hacia la tecnología de las fibras ópticas.

En general la fibra óptica está elaborada de filamentos de vidrio flexibles, que pueden transportar información usando las propiedades de la luz. Sin

embargo uno de los problemas que presentan las fibras fabricadas a base de sílice, es su alta atenuación<sup>2</sup> (relación entre la potencia de entrada y potencia de salida de la luz en el material), que es del orden de 0.2 dB/Km para longitudes de onda de 1550 nm.

Debido a que el límite físico mínimo de atenuación en los vidrios de sílice ya ha sido alcanzado, es necesario continuar con el desarrollo científico de nuevos materiales (nuevos vidrios), a través de los cuales sea posible fundamentalmente disminuir la atenuación y ampliar la ventana de transmisión.

Los materiales basados en fluoruros han surgido como alternativa, debido básicamente a propiedades ópticas<sup>3</sup>, por lo que se han venido estudiado con el fin de optimizar sus propiedades mecánicas y térmicas, para proyectarlos hacia posibles aplicaciones tecnológicas.

Actualmente han surgido una gran cantidad de composiciones vítreas a base de fluoruros, siendo la familia de los fluorozirconados  $ZrF_4$ , la que ha sido más estudiada<sup>4</sup>. Estos vidrios poseen buena transparencia en el infrarrojo medio y buena estabilidad térmica frente a la cristalización. Sin embargo, una nueva clase de vidrios fluoruros surgió, en la cual tenía como mayor componente fluoruro de indio  $InF_3$ , los llamados fluoroindatos<sup>5</sup>, que están siendo ampliamente estudiados, particularmente, por que presenta una ventana de transmisión mayor que los vidrios fluorozirconados, hasta 8  $\mu m$ , una menor frecuencia fonónica, mayor estabilidad frente a la cristalización, mejores propiedades físicas y químicas, y presentan un pequeño índice de refracción, lo que les confiere una alta transparencia desde el infrarrojo hasta el ultravioleta.

Estas ventajas los convierten en vidrios potencialmente importantes para aplicaciones láser, amplificadores y fibras ópticas, entre otras.

De otra parte estos vidrios cuando son dopados con tierras raras trivalentes, exhiben una serie de características interesantes<sup>6</sup>. Su orbital 4f está blindado por las capas más externas,  $5s^25p^6$ , siendo las transiciones 4f-4f prácticamente insensibles a la matriz, y también a pequeñas variaciones de temperatura. En función de estas características únicas, muchos han sido los esfuerzos en la construcción de dispositivos ópticos de los vidrios fluorindatos dopados con estos iones.

A partir de las ideas expuestas anteriormente, se ha realizado un estudio sistemático del ion  $Sm^{+3}$  en vidrios fluorindatos con diferentes concentraciones. Se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción óptica, analizando los efectos de la concentración de este ion en la matriz fluorindata.

El primer capítulo consistirá en una breve descripción de algunas familias vítreas y sus aplicaciones en optoelectrónica, resaltando sus propiedades ópticas, ventajas y desventajas.

Los iones tierras raras se han convertido en una fuente eficiente de propiedades que estimulan el desarrollo de nuevas tecnologías. Cuando estos iones son introducidos en diferentes matrices, poseen características espectroscópicas únicas por lo que son objeto de investigación en diferentes grupos, sobre todos aquellos ligados a las comunicaciones; por lo que en el capítulo dos estará dedicado a las características de estos iones lantánidos.

La limitación inherente a las diferentes matrices vítreas dopadas con iones tierras raras para usos tecnológicos, especialmente para la fibra óptica y el

láser, han sido la atenuación y la baja frecuencia fonónica; por lo que en el capítulo tres se hará una breve descripción de estas propiedades.

La teoría que explica convenientemente las intensidades de las líneas espectrales para la mayoría de los iones lantánidos es, la teoría de Judd y Ofelt; publicada independientemente en 1962<sup>8,9</sup>. En el capítulo cuatro se describirá con algún detalle el modelo, ya que a través de él se obtienen los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  que a su vez, nos permitirá calcular los parámetros espectroscópicos; probabilidad de transición, canales de relajación, tiempo de vida radiactivo, la sección transversal de emisión, y probabilidad de decaimiento no radiactivo.

El procedimiento experimental será expuesto en el capítulo cinco. Allí se describirán las diferentes etapas utilizadas en la elaboración de las muestras, y la infraestructura disponible en el Laboratorio de Materiales Fotónicos de la Universidad Industrial de Santander, para la preparación de muestras vítreas, y realizar las medidas de índice de refracción, camino óptico y densidad.

En el capítulo seis, y con la información obtenida en el capítulo anterior, se procede a calcular las fuerzas de oscilador, parámetros de intensidad y parámetros espectroscópicos. Y con estos datos obtenidos se busca cual sería las posibles transiciones que podrían ser aprovechadas con fines tecnológicos, también se hará en este capítulo un análisis de los resultados. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo en el capítulo siete. En el capítulo 8 se describirá la proyección de este trabajo a futuro. En función de lo anteriormente mencionado; se proyecta en este trabajo de investigación continuar con el estudio sistemático que ha venido desarrollando el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos de caracterizar ópticamente todos los iones tierras raras trivalentes en vidrios fluoroindatos<sup>9-14</sup>, y, así proponer sus posibles aplicaciones hacia el uso de la fibra óptica y el láser.

## 1. EL ESTADO VÍTREO

La mayoría de las personas relacionan el término vidrio con materiales transparentes fabricados a base de óxido de silicio; sin embargo, bajo este concepto podemos incluir una gran cantidad de materiales amorfos, tanto orgánicos como inorgánicos; tal es el caso de polímeros, semiconductores y azúcares.

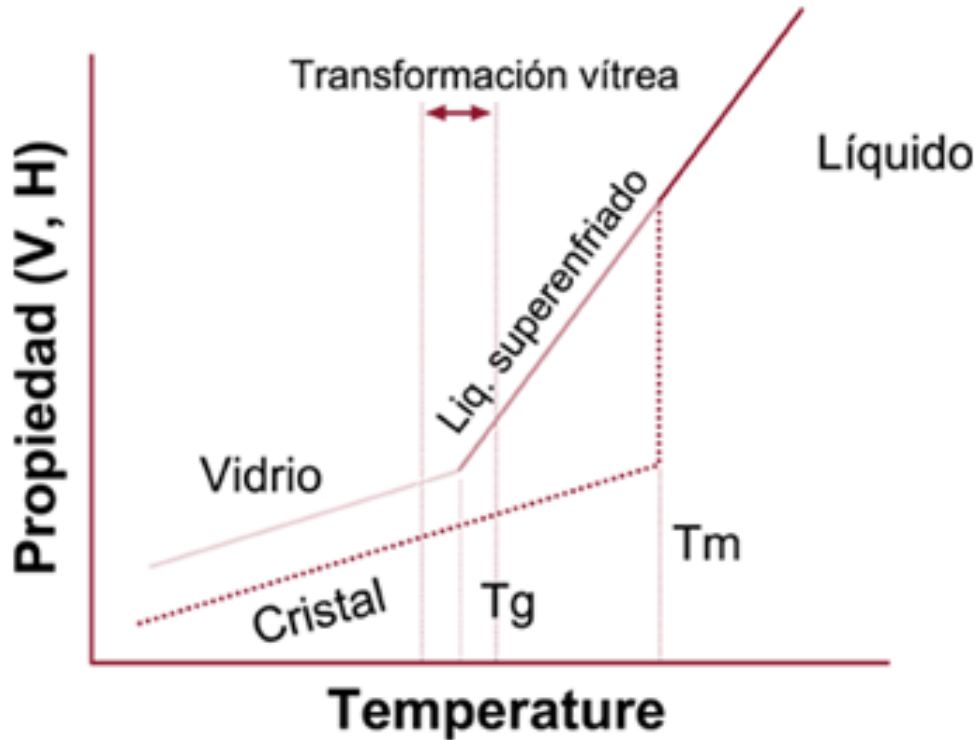
En términos generales, podemos definir un vidrio como, un líquido que ha perdido su habilidad para fluir, o bien, como un material sólido amorfo con características estructurales de líquido, que presenta una transición vítrea. La manera más fácil de formar un vidrio es enfriándolo desde su estado líquido, lo suficientemente rápido para evitar que ocurra la cristalización.

Para entender el proceso de transformación de líquido a vidrio se pueden monitorear los cambios de volumen en función de la temperatura.

La figura 1 muestra cómo, al bajar la temperatura de un líquido, dos cosas pueden ocurrir:

- 1) Si el líquido cristaliza, se observa una discontinuidad a la temperatura de fusión (línea punteada), correspondiente a una transformación de primer orden.
- 2) Si la cristalización es “ignorada”, el líquido pasa a un estado metaestable superenfriado y la curva permanece con la misma pendiente. Al continuar enfriando llega un momento en que la pendiente de la curva sufre un cambio, a esta temperatura se le conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y es a la temperatura a la cual el vidrio es formado.

Figura 1. Formación vítrea y cristalina en función de la temperatura.



¿Por qué es importante estudiar la transformación de un vidrio a líquido en este rango de temperatura?

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) determina sus propiedades mecánicas, ópticas y propiedades visco elásticas, pues hay que recordar que el vidrio, al ser un material en un estado metaestable, tenderá a alcanzar un estado de equilibrio, siempre y cuando se encuentre a una temperatura que lo permita. Este proceso se conoce como relajación estructural.

## 1.1 VIDRIOS DE SÍLICA

Al hablar o hacer referencia a los sistemas vítreos, los sistemas que de inmediato aparecen son aquellos que tienen como base la sílica ( $\text{SiO}_2$ ), seguramente debido a su origen natural y a su abundancia en la naturaleza. Además de ser los precursores de los sistemas vítreos más antiguos, y por tener un enorme potencial de aplicaciones, han ocupado siempre un lugar preponderante en la industria del vidrio, inclusive en los usos más avanzados, como por ejemplo las telecomunicaciones a través de la fibra óptica.

Estos vidrios pueden ser ópticamente transparentes desde en el cercano ultravioleta hasta el mediano infrarrojo, que, permiten alcanzar atenuaciones del orden 0.2 dB/Km en longitudes de onda de 1550 nm y, 0.35dB/Km en longitudes de onda de 1300nm. Otro hecho importante de destacar es su frecuencia fonónica que es del orden de  $1100\text{cm}^{-1}$ .

Con estos antecedentes se ha llegado al mínimo de atenuación en estos vidrios surgiendo la necesidad de encontrar nuevas composiciones vítreas que lo sustituyan.

## 1.2 VIDRIOS CON BASE EN HALUROS

En las últimas décadas han aparecido nuevas clases de familias vítreas; que, al contrario de los vidrios a base de óxidos, particularmente de silicio, que existen como minerales naturales y ocupan posición dominante en la ciencia del vidrio, los nuevos materiales vítreos basados enteramente en halogenuros inorgánicos<sup>16</sup>, son puramente sintéticos.

Considerables avances se han alcanzado recientemente, tanto en lo que tiene que ver con nuevas composiciones basadas en aniones del grupo VII

de la tabla periódica, F, Cl, Br, I; como formadores de vidrio, al igual que en el estudio de de sus propiedades ópticas.

Al tratar de hacer un paralelo con los vidrios tradicionales, hay por lo menos tres factores intrínsecos que limitan el desarrollo científico y tecnológico de tales materiales vítreos, y en las cuales ellos son inferiores a los vidrios basados en óxidos, especialmente los silicatos. Estos factores son;

- Casi todos los compuestos basados en haluros son higroscópicos, lo cual afecta fuertemente sus propiedades ópticas, mecánicas y térmicas.
- Por ser la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) baja, trae como consecuencia directa, un coeficiente de expansión térmico alto; además, estos materiales son sensibles a los choques térmicos.
- Por ser materiales formados, teniendo como base los elementos más electronegativos de la tabla periódica, tienen una fuerte tendencia a formar materiales cristalinos iónicos; esto trae como consecuencia, que en la competición cristal-vidrio, en la línea líquido-solidó, se ve favorecida la formación de microcristales. De este modo las propiedades ópticas se ven afectadas, especialmente las perdidas por dispersión, por la tendencia a la desvitrificación.

Estos factores justifican el porque solamente un número limitado de vidrios con base en los haluros, entre las numerosas composiciones descritas en la literatura, pueden ser apropiadas para aplicaciones tecnológicas. El estudio de las propiedades ópticas requiere de muestras de tamaño razonable, calidad óptica y buena resistencia a la humedad atmosférica.

Por las razones anteriores, Solo un número limitado de familias vítreas, particularmente haluros, son atractivas para aplicaciones especiales, como en telecomunicaciones y láser.

**1.2.1 Vidrios fluoruros.** Estos vidrios tienen pérdidas por atenuación menores que las predichas para los vidrios de sílice<sup>17</sup>, además, son matrices que se dejan dopar fácilmente, especialmente, por iones de tierras raras, convirtiéndolos en vidrios con gran potencial de aplicaciones en opto electrónica.

Señalaremos a continuación algunas familias de vidrios fluoruros y algunas de sus propiedades ópticas:

- **Vidrio fluoroberilados.** Fueron los primeros vidrios fluoruros en ser descubiertos en 1926<sup>18</sup>.

Estos vidrios son muy estables y tienen propiedades únicas, incluyendo una buena transparencia en el ultravioleta, bajo índice de refracción y baja dispersión óptica.

Estos vidrios fueron investigados en 1970 como materiales para aplicaciones láser, sin embargo presentan problemas debido a su alta toxicidad, volatibilidad e higrospia, por lo que su estudio fue relegado.

- **Vidrios fluorozirconados.** Estos vidrios han sido los más estudiados desde su descubrimiento por M. Paulain<sup>4</sup> en 1974, su nombre es debido a que su mayor componente es el  $ZrF_4$ . La primera familia en ser sintetizada fue el sistema  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $NaF$  dopados con  $NdF_3$ , estos

vidrios no presentan buena estabilidad, desde entonces varios sistemas similares han sido reportados<sup>19</sup>.

En la búsqueda de vidrios con mayor estabilidad se encontró que la adición de pequeños porcentajes de  $\text{AlF}_3$  a los vidrios fluorozirconados, aumentaba la estabilidad del vidrio<sup>20</sup> y aparece la composición ZBLA,  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$ , estas composiciones ya han sido usadas para aplicaciones prácticas como en dispositivos ópticos<sup>21</sup>.

La sustitución del Lantano (La) por Gadolinio (Gd) produjo vidrios denominados ZBGA, que presentaron razonable estabilidad<sup>22</sup>. Aunque mostraron buena estabilidad, su tendencia a la cristalización seguía siendo un problema, especialmente en la fabricación de fibras con bajas pérdidas, a raíz de este problema, Ohsawua y Shibata<sup>23</sup> agregaron  $\text{AlF}_3$  y NaF al sistema ZBL para fabricar vidrios ZBLAN,  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$ . Estos vidrios resultaron ser muy estables, con menor tendencia a la cristalización que los anteriores sistemas, permitiendo así sus posibles aplicaciones en fibra óptica. Además las fibras fabricadas con estos vidrios presentan una atenuación del orden de 0.013dB/ km en longitudes de onda del orden de 2500nm, una frecuencia fonónica del orden de  $580\text{cm}^{-1}$  y un alto rango de transparencia, alrededor de 8000nm.

- **Vidrios multicomponentes libres de Zr.** La búsqueda de composiciones vítreas con una mayor ventana de transmisión, condujo a sintetizar nuevas familias vítreas que no contienen Zr como mayor componente. Dependiendo de la tasa de enfriamiento, pequeños chips vítreos pueden ser obtenidos de líquidos ternarios. Una investigación sistemática del diagrama cuaternario YbThZnBa, muestra que cuando el  $\text{BaF}_2$  es agregado a la composición  $\text{YbThZnF}_9$ , la tendencia a la

desvitricación disminuye considerablemente, y vidrios de hasta 10mm de espesor pueden ser obtenidos.

Una investigación sistemática ha sido realizada para el sistema  $Ba_{30}In_{20}Zn_{30-x}Y_xTh_{10}$ . Para  $x=10$  se obtiene un vidrio con alta estabilidad, y ha sido probado con éxito para fibra óptica.

- **Vidrios fluoroindatos.** Poulain y sus colaboradores en 1980<sup>24</sup> encontraron que el  $InF_3$  mezclado con fluoruros divalentes, generaba un nuevo sistema vítreo, los fluoroindatos. Estos vidrios están emergiendo como una familia importante; debido a que presentan una ventana de transmisión mayor (del orden de 10000nm), una frecuencia fonónica de aproximadamente 510  $cm^{-1}$ , una atenuación de 0.001 dB/km, y mejores propiedades químicas y físicas que los vidrios ZBLAN, para sus potenciales aplicaciones en dispositivos opto electrónicos y telecomunicaciones;

Los vidrios fluoroindatos reportados por M. Poulain, M.Poulain y G. Maze, surgieron como un nuevo grupo de vidrios importante por sus potenciales aplicaciones en fibra óptica y láser de CO, el cual emite en  $5\mu m$ , últimamente mucha atención ha sido dada a los amplificadores ópticos en  $1.3\mu m$ , para las cuales, los vidrios fluoroindatos dopados con  $Pr^{+3}$  ofrecen resultados promisorios.

Se han realizado diferentes estudios para una gran variedad de sistemas vítreos, con el fin de encontrar el más estable<sup>25</sup>, con esta finalidad, Messaddeq<sup>26</sup> encontró la relación  $(40-X)InF_3-20SrF_2-16BaF_2-20ZnF_2-2GdF-3NaF-XM$ , donde M es la tierra rara usada como dopante. La tabla 1 muestra las composiciones Standard de vidrios fluoroindatos.

Con esta relación se prepararon los vidrios dopados con  $Sm^{+3}$  para diferentes concentraciones lo cual es objeto de nuestra investigación.

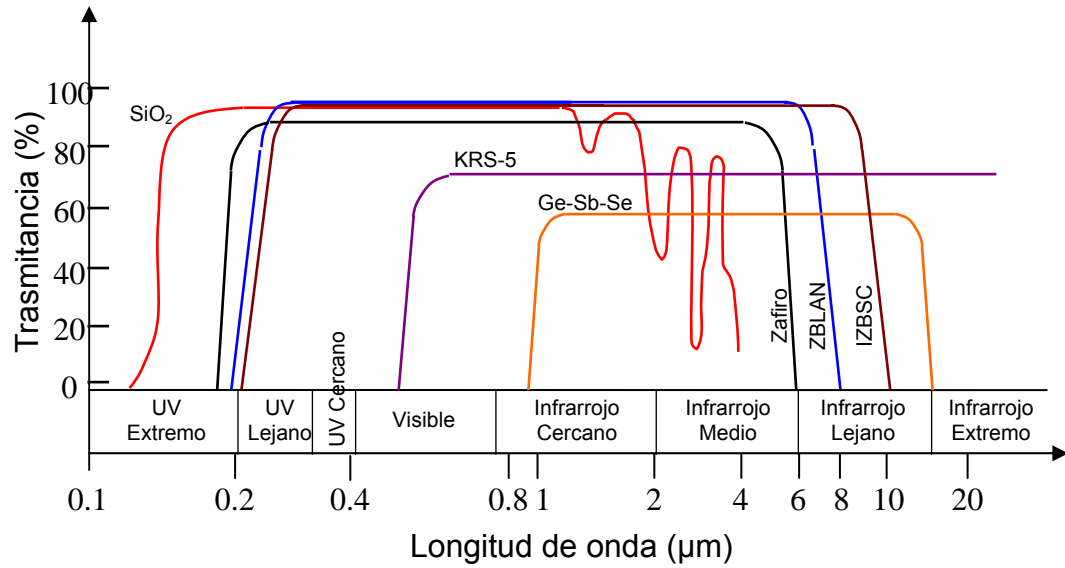
**Tabla 1. Composiciones estándar de vidrios fluorindatos (en mol %)**

$\text{InF}_3$	$\text{ZnF}_2$	$\text{BaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{GdF}_3$	$\text{MF}_n$	
40	20	20	20			IBZS
40	20	30		10		IBZGd
40	20	15	20		$5\text{CdF}_2$	IBZSCd
40	20	15	20		$5\text{CaF}_2$	IBZSCa
40	20	25	5		$10\text{PbF}_2$	IBZSPb
40	20	20	10	10		IBZSGd
40	20	25		10	$5\text{AlF}_3$	IBZSGdA
36	20	15	20		$2\text{GaF}_3$	IBZSGa
					$5\text{CaF}_2$	IBZSCa
					$2\text{PbF}_2$	IBZSPb

### 1.2.2 Propiedades ópticas de los vidrios fluoruros.

- **Propiedades ópticas intrínsecas.** La mayor razón para el desarrollo de los vidrios fluoruros, es su extensa transparencia, la que permite una transmisión desde el infrarrojo del orden de  $10\ \mu\text{m}$ , hasta una pequeña región del ultravioleta, con un corte aproximadamente en  $250\ \text{nm}$ . Ver Fig. 2.

**Figura 2. Transmisión óptica de algunos cristales, vidrios fluoruros y vidrios de sílice**

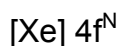


## 2. LAS TIERRAS RARAS

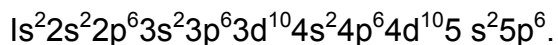
Los iones tierras raras se dividen en dos grupos, cada uno de catorce elementos, conocidos como la familia de los lantánidos y la de los actínidos. Se caracterizan por el progresivo llenado de las subcapas 4f o 5f de su configuración electrónica. Los lantánidos, que son los de nuestro interés, incluyen los elementos con números atómicos del 58 al 71 y están asociados con el llenado de las subcapas 4f.

### 2.1 CONFIGURACION ELECTRONICA

La estructura electrónica característica de los lantánidos neutros es la del Xenón (Xe).



Con dos o tres electrones más externos ( $6s^2$  o  $6s^2 5d^1$ ). La configuración electrónica de los Lantánidos puede ser escrita como:



La configuración electrónica de átomos e iones trivalentes de las tierras raras se da en la tabla 2.

**Tabla 2. Configuración electrónica de átomos e iones tripositivos de las tierras raras.**

ELEMENTO	NUMERO ATOMICO	CONFIGURACION ELECTRONICA	
		Átomo neutro	catión Ln <sup>3+</sup>
Ce	58	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>
Pr	59	4f <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>
Nd	60	4f <sup>3</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>
Pm	61	4f <sup>4</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>
Sm	62	4f <sup>5</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>
Eu	63	4f <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>
Gd	64	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>
Tb	65	4f <sup>8</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>
Dy	66	4f <sup>9</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>
Ho	67	4f <sup>10</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>
Er	68	4f <sup>11</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>
Tm	69	4f <sup>12</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>
Yb	70	4f <sup>13</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>
Lu	71	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>

## 2.2 ESTADOS DE OXIDACIÓN

El estado trivalente es característico para todos los elementos lantánidos, y la totalidad de las propiedades químicas de esta serie pueden ser explicadas en

términos de este estado de oxidación<sup>28</sup>. En ciertos ambientes varias de las tierras raras pueden existir en otras valencias, como puede verse en la tabla 3.

**Tabla 3. Estados de oxidación de las tierras raras.**

Elemento	Número Atómico	Configuración electrónica			Estado de Oxidación
		Ln(III)	Ln(IV)	Ln(V)	
Ce	58		4f <sup>1</sup>		3,4
Pr	59		4f <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	3,4
Nd	60		4f <sup>3</sup>	4f <sup>2</sup>	3
Pm	61		4f <sup>4</sup>		3
Sm	62	4f <sup>6</sup>	4f <sup>5</sup>		2,3
Eu	63	4f <sup>7</sup>	4f <sup>6</sup>		2,3
Gd	64		4f <sup>7</sup>		3
Tb	65		4f <sup>8</sup>	4f <sup>7</sup>	3,4
Dy	66		4f <sup>9</sup>		3
Ho	67		4f <sup>10</sup>		3
Er	68		4f <sup>11</sup>		3
Tm	69	4f <sup>13</sup>	4f <sup>12</sup>		2,3
Yb	70	4f <sup>14</sup>	4f <sup>13</sup>		2,3
Lu	71		4f <sup>14</sup>		3

### 2.3 ESPECTROSCOPIA DE LAS TIERRAS RARAS.

Las tierras raras, actínidos y lantánidos, tienen en común, tener un espectro más complicado en comparación con los otros elementos de la tabla periódica.

Las transiciones entre estos niveles producen muchas líneas espectrales sin ninguna regularidad aparente, siendo ésta la principal causa por la cual fue relegado su estudio por mucho tiempo. Las tierras raras triplemente ionizadas pueden ser incorporadas en una red cristalina donde mantienen su carácter atómico.

El espectro de absorción de los iones lantánidos incorporados en diferentes matrices, muestra grupos de muchas líneas finas, presentando una alta similitud con los espectros atómicos correspondientes. En vidrios, las transiciones presentan un ensanchamiento característico. Sin embargo, el ancho de línea de la banda es aún mucho menor que en el espectro de absorción de la transición de iones metálicos.

El interés por la intensidad del espectro f-f de los lantánidos comenzó con una publicación hecha por VAN VLECK en 1937<sup>29</sup>, cuando aún no se habían establecido definitivamente los niveles de energía correspondientes a las transiciones espectrales. No se tenía información sobre las líneas agudas en la región visible e infrarroja en el espectro de los iones trivalentes; sobre todo sí ellas eran debidas a transiciones dentro de la configuración  $4f^N$ , o a transiciones entre aquella configuración y otra de más alta energía (por ejemplo  $4f^{N-1}5d$ ). En el segundo caso las transiciones podrían ocurrir por el mecanismo de dipolo eléctrico; y en el primer caso, por el mecanismo de dipolo eléctrico forzado (comprometiendo perturbaciones vibrónicas o estáticas), dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico.

Van Vleck calculó la intensidad esperada para cada línea sobre la base de cada una de las posibilidades, y concluyó; que las transiciones producidas por el mecanismo de dipolo eléctrico son muy intensas con respecto a las observadas, y que los mecanismos de dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico podrían servir para explicar las intensidades observadas de las transiciones dentro de la configuración  $4f^N$ .

Años después, en la universidad de Ámsterdam, comenzó un estudio sistemático del espectro de los lantánidos en medios acuosos, el cual se llevó a conclusiones diferentes a las de Van Vleck. Se demostró que las intensidades de dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico son poco intensas para ser importantes. También que la intensidad de dipolo eléctrico es muy grande para asemejarse a la observada, concluyendo que la intensidad de dipolo eléctrico forzado debida a perturbaciones estáticas podría servir para explicar todas las intensidades.

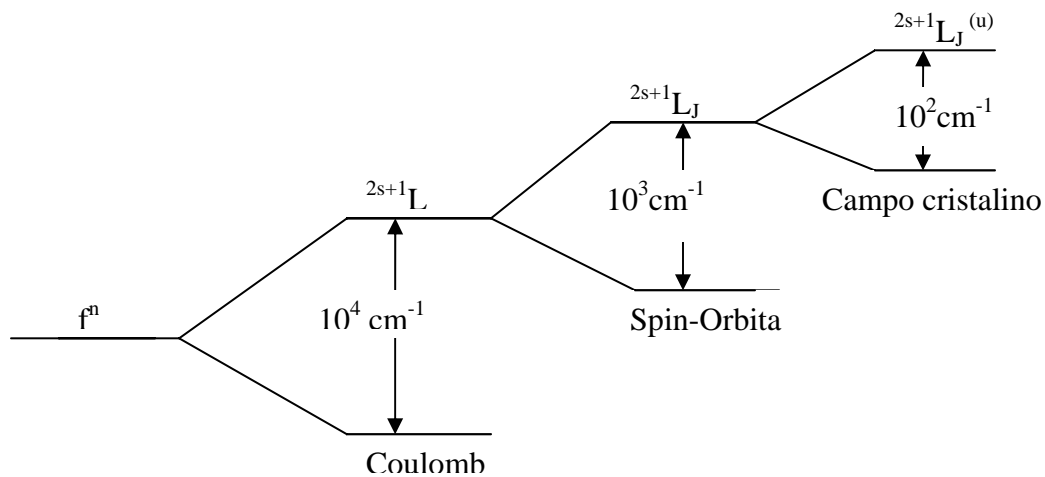
La dificultad para estimar las intensidades de las transiciones de dipolo eléctrico restringió los trabajos teóricos sobre las intensidades de las líneas de absorción de los iones lantánidos; pues ellas, surgen de la mezcla de la configuración  $4f^N$  y otra de paridad opuesta. Para calcular tal mezcla, no solamente se deben conocer las energías y las funciones propias de la configuración  $4f^{N-1}5d$ ; sino también la parte del potencial cristalino que es responsable de la mezcla (efecto de perturbaciones).

En 1962, Judd e independientemente Ofelt publicaron una teoría<sup>8-9</sup>, ahora conocida como la Teoría de Judd-Ofelt, la cual explica convenientemente las intensidades de líneas espectrales para la mayoría de los iones lantánidos. Sin embargo existen problemas con algunos iones de tierras raras, tales como el  $\text{Pr}^{3+}$ .

Las líneas espectrales de las tierras raras surgen de las transiciones entre los niveles de la configuración  $4f^n$  y las posiciones de los niveles son determinadas por<sup>30</sup>:

1. La interacción colombiana entre los electrones.
2. El acoplamiento spin – orbita.
3. El campo eléctrico cristalino.

**Figura 3. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones**



## 2.4 APLICACIONES

La aplicación más importante de los iones tierras raras trivalentes en cristales, tiene que ver con el desarrollo de la industria del láser y amplificadores ópticos.

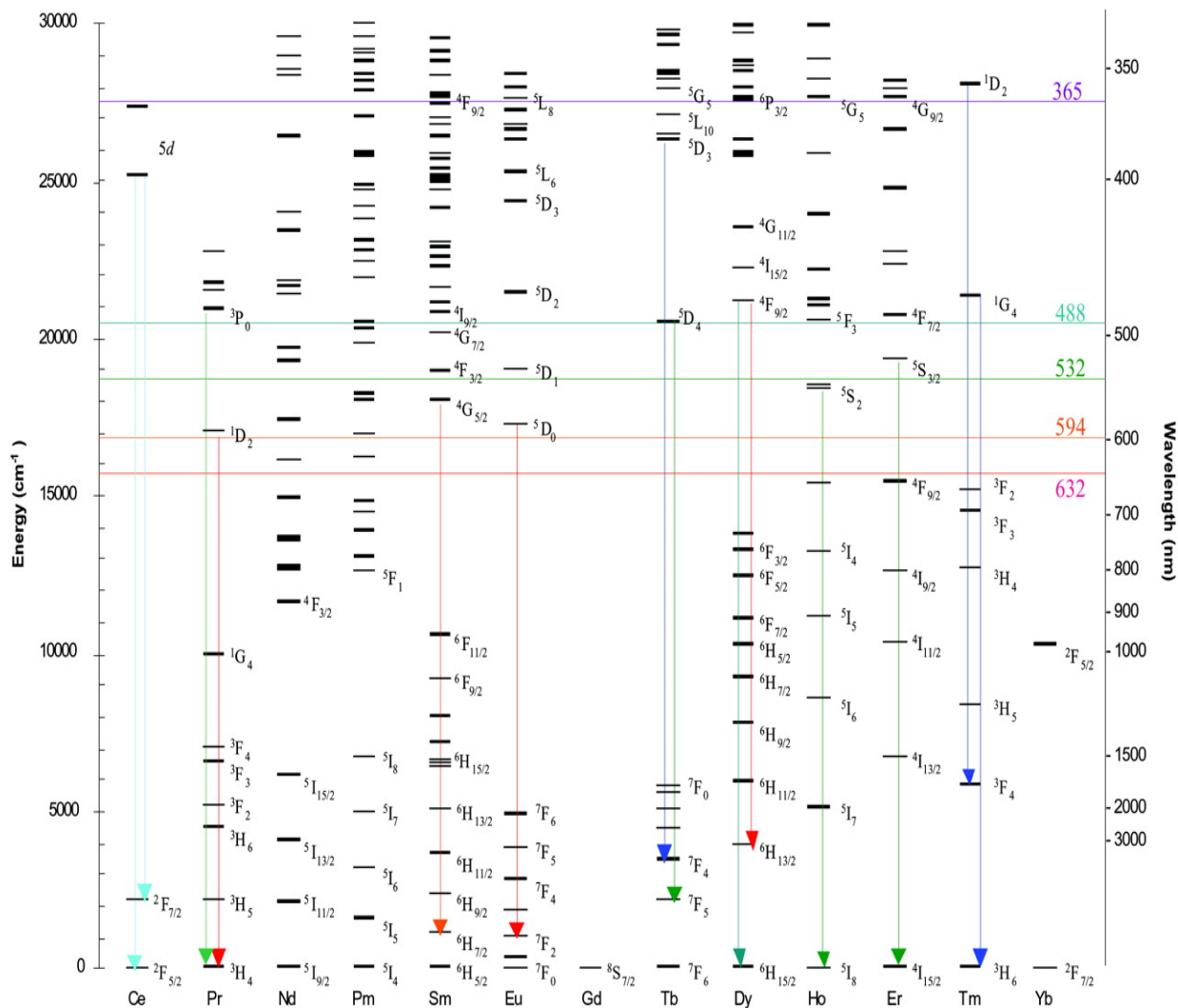
En vidrios, dadas las ventajas que estos tienen sobre los cristales, y con el descubrimiento de las nuevas familias vítreas; los iones tierras raras son usados como activadores, con un amplio potencial de aplicaciones que va, desde los láseres, en particular los de potencia, (siendo el de Nd el más conocido), hasta los amplificadores ópticos. Las fibras dopadas con erbio trivalente, constituyen un ejemplo de la promisoría utilización de los iones tierras raras como activadores en vidrios.

De otra parte, observando la figura 4, se puede inferir claramente que de ese gran número de transiciones electrónicas de los iones tierras raras, un número muy importante está entre el visible y el infrarrojo cercano del espectro electromagnético; desde luego que estamos hablando de transiciones, producto solo de comportamientos entre la excitación y la emisión. Si a estos agregamos por ejemplo procesos de transferencia de energía entre iones, ese número puede crecer significativamente.

Estos hechos muestran el enorme potencial de aplicaciones a que puede conducir este tipo de investigación, a la vez que resalta su importancia fundamental. Además, justifica el porque de la búsqueda de nuevos materiales transparentes, vidrios, con ventana de transmisión cada vez mayores, y propiedades físicas, químicas y mecánicas mejores que las ofrecidas por los vidrios de sílice.

La elaboración de este proyecto de investigación está dedicado al estudio de vidrios fluoroindatos dopados con diferentes concentraciones del ion  $\text{Sm}^{+3}$ , analizando su comportamiento óptico en este vidrio, buscando proyectar su uso para aplicar los resultados a la industria de las telecomunicaciones.

Figura 4. Niveles de energía de los lantánidos trivalentes



### 3. ATENUACION Y ENERGIA FONONICA

#### 3.1 ATENUACIÓN

La atenuación para una determinada longitud de onda se puede definir como; el cociente entre la potencia óptica a la entrada del vidrio y la potencia óptica a la salida<sup>2</sup>. Como unidad de atenuación de dispositivo se usan los dB/Km.

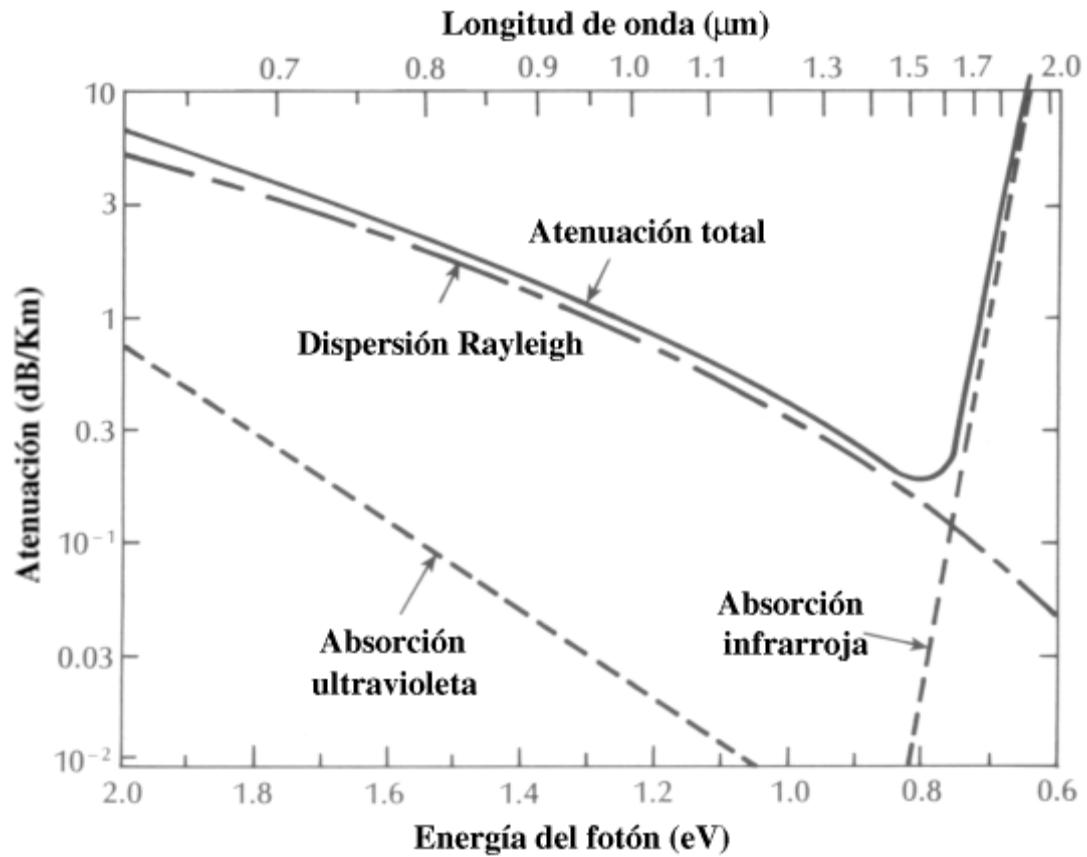
Ahora Identificaremos los mecanismos responsables de la atenuación, los cuales en principio dependen de la composición y estructura del vidrio.

Estos mecanismos de pérdidas se pueden clasificar en:

- **Absorción intrínseca.**

Este es un mecanismo de absorción, que se pueden ilustrar en la Fig 5. En ella se muestra la curva de atenuación en función de la energía del foton, y de la longitud de onda para un material sin ninguna impureza. La potencia perdida en el proceso se transforma en calor.

Figura 5. Curva de atenuación en función de la energía del fotón y de la longitud de onda para un material sin ninguna impureza



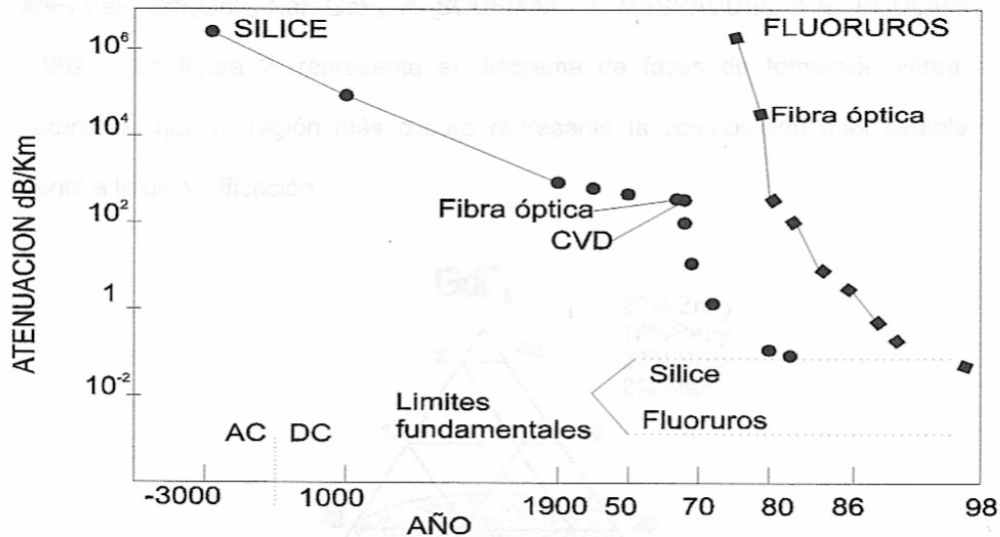
Un vidrio de sílice tiene muy poca absorción debida a su estructura atómica en el rango espectral del infrarrojo cercano. Sin embargo, hay dos mecanismos de absorción intrínseca en otras zonas del espectro y que generan una absorción en el rango entre 0.8 y 1.7 μm. Esto puede apreciarse en la figura 5, donde se muestra la curva de atenuación en función de la energía del fotón y de la longitud de onda para un material sin ninguna impureza.

De estos efectos, principalmente, los de la absorción debida a las vibraciones moleculares, se pueden limitar, es por lo que surge el interés de los vidrios fluoruros, que tienen sus picos de absorción muchos más alejados de la zona de interés, por encima de los 50  $\mu\text{m}$ , reduciendo mucho la atenuación producida por la cola del pico.

- **Absorción extrínseca**

Este mecanismo de atenuación es debida a la absorción de materiales no deseados (impurezas) que son típicamente metales de transición. Esta contaminación puede reducirse mediante métodos, como la oxidación en fase vapor que resuelve gran parte de este problema. Otro efecto relacionado con la absorción extrínseca, es la causada por el agua (más concretamente el radical  $\text{OH}^\cdot$ ) disuelta en el vidrio. Este radical está ligado a la estructura del vidrio y tiene picos de absorción por vibración, dependiendo a que punto del arreglo en el vidrio esté ligado. En la figura 6 se ilustra la evolución temporal que ha tenido la atenuación en diferentes vidrios de sílice y fluoruros.

**Figura 6. Evolución temporal de la atenuación**



### 3.2 ENERGÍA FONÓNICA

Cuando se habla de deformación periódica en un sistema mecánico, en la cual interviene la energía elástica del sistema, nos referimos al concepto de vibración.

En términos de esta idea podemos definir un fonon<sup>27</sup> como; vibraciones que se propagan en una red cristalina o vítrea.

En materiales de interés tecnológico, como los vidrios dopados con tierras raras la energía fonónica desempeña un papel importante, ya que dependiendo de su valor, las transiciones involucradas en los iones activadores (tierras raras), pueden ser mejor aprovechadas, especialmente en la región infrarroja.

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los vidrios a base de óxidos, la frecuencia fonónica es del orden de 1100cm<sup>-1</sup>, esto implicaría que algunas de las brechas entre los niveles de energía de los iones activadores llenados por

fonones, en consecuencia; las transiciones involucradas en estos iones no serian aprovechadas en su totalidad.

Puesto que los vidrios fluoroindatos tienen una frecuencia fonónica del orden de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , entran a jugar un papel importante, cuando se proyecta el uso de estos iones en dispositivos optoelectrónicos.

## 4. TEORÍA DE JUDD-OFELT

### 4.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de los espectros de iones tierras raras en vidrios, representa una fuente importante de información que es normalmente utilizada en diversas aplicaciones prácticas. A través de estos espectros obtenemos información que, en principio nos permite identificar importantes niveles de energías electrónicas y frecuencias vibracionales asociadas a los estados terminales de cada una de las excitaciones electrónicas.

La información obtenida del análisis de los espectros de absorción resulta ser esencial para la caracterización óptica de nuevos materiales de interés tecnológico. Las aplicaciones fundamentales se asocian, entre otras; a la fabricación de láseres, elaboración de fibras ópticas con menores atenuaciones, y amplificadores ópticos.

Las intensidades espectrales de las transiciones electrónicas de los iones lantánidos, han sido abordadas utilizando la teoría de Judd-Ofelt.<sup>8-9</sup>

El comportamiento estático de campo cristalino, significó un notable avance en la comprensión de los mecanismos de relajación radiativos, en el caso de cristales y vidrios dopados con iones lantánidos. Para estos sistemas, el mecanismo de intensidades, comúnmente utilizado es el siguiente: Suponemos que una excitación del tipo f-f adquiere intensidad espectral de transiciones del tipo f-d y/o f-g, siendo la perturbación estática la proveniente de las componentes impares del potencial de campo cristalino<sup>8</sup>.

Este formalismo fue desarrollado, suponiendo que, los iones metal (M) y iones ligantes (L) están separados por una distancia lo suficientemente

grande con el fin de excluir explícitamente el recubrimiento angular de las densidades de cargas<sup>9</sup>. En consecuencia, el potencial de interacción es de largo alcance (Coulombiano) y fenómenos de transferencia de cargas y otros relacionados, quedan fuera de los alcances del modelo<sup>9</sup>.

El formalismo de Judd-Ofelt<sup>8,9</sup> fue diseñado para explicar las intensidades espectrales en diferentes matrices vítreas y cristales dopados con iones lantánidos incorporando exclusivamente la contribución de campo cristalino a las fuerzas dipolares eléctricas inducidas de las transiciones electrónicas.

## 4.2 HIPOTESIS DE LA TEORIA DE JUDD-OFELT

Las transiciones electrónicas entre los niveles  $f^N$ , no implican cambio en paridad, así que, las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas (regla de Laporte). Tales transiciones se vuelven permitidas, si armónicos impares del campo cristalino estático mezclan estados de paridad opuesta a la configuración  $4f^N$ . Esto puede ocurrir estáticamente, si el ion tierra rara reside en sitios de la red carente de simetría de inversión.

Esta teoría esta basada en las siguientes hipótesis<sup>8</sup>:

- Los términos impares del campo cristalino generan una mezcla entre las configuraciones electrónicas de paridades opuestas que dan lugar al mecanismo de dipolo eléctrico inducido<sup>31</sup>.
- Diferencias de energía entre dos configuraciones son aproximadamente iguales a la diferencia de energía entre los baricentros de las respectivas configuraciones electrónicas involucradas.
- Todos los niveles del estado base son asumidos igualmente poblados.

### 4.3 ANALISIS DE LA TEORIA DE JUDD-OFELT

El tratamiento cuantitativo de las intensidades de las bandas de absorción de los lantánidos trivalentes relacionan la fuerza de oscilador determinada experimentalmente,  $f_{\text{exp}}$ , y la del modelo teórico que está basada en los mecanismos a través de los cuales la radiación puede ser absorbida.

La fuerza de oscilador experimental puede ser obtenida a partir de la expresión<sup>40</sup>:

$$f_{\text{exp}} = [4.13 \cdot 10^{-9} / Cl] \int \varepsilon(\sigma) d\sigma \quad (1)$$

Donde  $\varepsilon(\sigma)$  es la densidad óptica,  $C$  [mol/l] y  $l$  [cm], son respectivamente la concentración y el camino óptico.

### 4.4 FUERZA DE OSCILADOR TEORICO

La fuerza de oscilador,  $f$ , de una línea espectral correspondiente a una transición de dipolo eléctrico desde un estado base  $|A\rangle$  hasta un estado excitado  $|B\rangle$ , está dado por la ecuación:

$$f = \left[ \frac{8\pi^2 mc\sigma}{h} \right] \chi \left| \langle A \| D_q^{(1)} \| B \rangle \right|^2 \quad (2)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $\sigma$  es la energía de transición en  $\text{cm}^{-1}$  (inverso de la longitud de onda),  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad del medio y  $D_q^{(1)}$  el operador del dipolo eléctrico.

Los elementos de matriz del operador de dipolo eléctrico se anulan entre estados provenientes de la misma configuración.

En la aproximación del ion libre, los estados de la configuración  $4f^N$  se toman como combinaciones lineales de los estados acoplados de Russell-Saunders  $|f^N \alpha SLJ\rangle$ :

$$|f^N \alpha [SL]J\rangle = \sum_{S,L} A(S,L) |f^N \alpha SLJ\rangle \quad (3)$$

Donde  $\alpha$  representa todos los números cuánticos, diferentes de  $S, L$ , y  $J$ , necesarios para especificar completamente el estado.

La función de onda definida en la ec. (3) será frecuentemente escrita como  $|f^N \psi J\rangle$ .

La matriz del operador del dipolo eléctrico, se anula entre estos estados. Para forzar una transición de dipolo eléctrico, es necesario combinar dentro de la configuración  $4f^N$  otra configuración que tenga paridad opuesta. Tal combinación se puede lograr por los términos de paridad impar de la expansión del campo cristalino.

$$V^{C.F.} = \sum_{t,p} A_{t,p} D_P^{(t)}, \text{ con } t \text{ impar.}$$

Considerando el campo cristalino como una perturbación de primer orden, y como una combinación en estados de una configuración de paridad opuesta de mayor energía  $|nl\alpha''[S''L'']J''\rangle$  (el cual será escrito  $|\psi''\rangle$ ) podemos escribir  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  de la siguiente forma:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi JM | V^{C.F.} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} | \psi'' \rangle$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi' J' M' | V^{C.F} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')}$$

Donde  $k$  representa todos los números cuánticos de la configuración excitada.  $E(4f^N J)$ ,  $E(4f^N J')$  y  $E(\psi'')$  son las energías de los niveles  $4f^N J$ ,  $4f^N J'$  y  $\psi''$  respectivamente.

Por lo tanto, la fuerza del oscilador,  $f$ , de una línea espectral de una transición desde el estado  $|A\rangle$  hasta  $|B\rangle$  es de la siguiente forma:

$$f = \left[ \frac{8\pi mc \sigma}{h} \right] \chi \left\{ \sum_{k,t,p} A_{t,p} \left[ \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right] \right\}^2 \quad (4)$$

De acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt, la ec. (4) puede ser escrita en la forma:

$$f = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3h(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle^2 \quad (5)$$

Donde  $U^{(\lambda)}$  es un operador unitario de rango  $\lambda$ ;  $\Omega_\lambda$  son los llamados parámetros de intensidad, que pueden ser evaluados de los datos experimentales, e involucran las partes radiales de las funciones de onda  $4f^N$ ,  $4f^{N-1}(nl)$  y la interacción entre el ion central y sus más próximos vecinos, y representan el cuadrado del desplazamiento de carga debido a la transición de dipolo eléctrico inducido<sup>31</sup>. Estos parámetros de intensidad pueden ser calculados por medio de las fuerzas de oscilador experimental utilizando el

método de ajuste de mínimos cuadrados. El error de la desviación *r.m.s.* (*root mean square*) es una medida de la exactitud del ajuste<sup>32</sup>.

$$r.m.s = \left[ \frac{\text{suma de los cuadrados de las desviaciones}}{\text{número de bandas} - \text{números de parámetros}} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Para la fuerza de oscilador ( $f$ ) al *r.m.s* definido por:

$$r.m.s = \left[ \frac{\sum (f_{\text{exp}}^i - f_{\text{cal}}^i)^2}{N - 3} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Donde  $f_{\text{exp}}$  es la fuerza del oscilador experimental,  $f_{\text{cal}}$  es la fuerza del oscilador teórica y N es el número de transiciones o bandas usadas en el ajuste.

El número de parámetros es tres ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ).

La ventaja de los parámetros  $\Omega_\lambda$  es que es solo necesario un conjunto de estos parámetros para describir tanto los procesos de absorción como los de emisión, ya que la expresión para  $\chi$  es diferente tanto para el espectro de absorción como para el de emisión.

Los factores de corrección para un espectro de absorción, tanto de dipolo eléctrico (DE) como de dipolo magnético (DM), son:

$$\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}, \quad \chi_{DM} = n \quad (\text{Absorción})$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio. Los factores de corrección para el espectro de emisión son diferentes:

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}, \quad \chi_{DM} = n^3 \quad (\text{Emisión}).$$

La intensidad de línea (line strength) de la transición de dipolo eléctrico forzado entre dos multipletes  $J$  y  $J'$ , Hufner<sup>33</sup>, está dado por:

$$S_{JJ'}^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \psi_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel f^N \psi_{J'} \right\rangle^2 \quad (8)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón.

De la teoría de Judo-Ofelt se derivan las siguientes reglas de selección para las transiciones de dipolo eléctrico inducido:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6, |\Delta J| \leq 6, |\Delta J| = 2, 4, 6 \text{ Si } J \text{ o } J' = 0.$$

#### 4.5 TRANSICIONES DE DIPOLO MAGNETICO

Las transiciones de dipolo magnético dentro de una configuración  $4f^N$  son permitidas. La fuerza de oscilador para una transición de dipolo magnético,  $f_{dm}$ ,

calculada a partir de las funciones  $|4f^N \alpha[S,L]JM\rangle$ , es dada por<sup>43</sup>:

$$f_{dm} = \frac{2\pi\sigma n}{3hmc(2J+1)} \left\langle 4f^N \alpha[S,L]J \parallel \hat{L} + 2\hat{S} \parallel 4f^N \alpha'[S',L']J' \right\rangle^2 \quad (9)$$

Cuya intensidad de línea está dada por:

$$S_{JJ'}^{dm} = \frac{e^2}{4m^2c^2} \left\langle 4f^N \alpha[S,L]J \parallel \hat{L} + 2\hat{S} \parallel 4f^N \alpha'[S',L']J' \right\rangle^2$$

Las reglas de selección  $\Delta J = 0 \pm 1$ , se pueden distinguir tres casos para los elementos de matriz de dipolo magnético:

1)  $J = J'$

$$\langle 4f^N \alpha | SL | J \rangle \hat{L} + 2\hat{S} \langle 4f^N \alpha' | S' L' | J' \rangle = g \hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Donde:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

2)  $J' = J - 1$

$$\langle 4f^N \alpha | SL | J \rangle \hat{L} + 2\hat{S} \langle 4f^N \alpha' | S' L' | J' \rangle =$$

$$\hbar \left[ \frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \right]^{\frac{1}{2}}$$

3)  $J' = J + 1$

$$\langle 4f^N \alpha | SL | J \rangle \hat{L} + 2\hat{S} \langle 4f^N \alpha' | S' L' | J' \rangle =$$

$$\hbar \left[ \frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

#### 4.6 TRANSICIONES HIPERSENSITIVAS

La mayoría de las transiciones  $4f - 4f$  de los iones lantánidos trivalentes, tienen intensidades que son poco afectadas por la clase de matriz donde son introducidas. Algunas de estas entre tanto son muy sensibles al medio donde se encuentran; tales transiciones se denominan "hipersensitivas"<sup>35</sup>.

Judd y Jorgensen<sup>36</sup> notaron que las transiciones hipersensitivas conocidas obedecían aproximadamente a las reglas de selección  $|\Delta J| \leq 2, |\Delta L| \leq 2$  y  $\Delta S = 0$ , las cuales son las reglas de selección sobre los elementos de matriz reducida  $\langle \psi J \| U^{(2)} \| \psi J' \rangle$ . Es conocido experimentalmente<sup>37</sup>, que las

transiciones con los elementos de matriz grandes son los más sensitivos a la matriz. Esto sugiere que la hipersensitividad podría estar asociada con la sensibilidad de  $\Omega_2$  en la matriz, ellos propusieron que la hipersensitividad de estas transiciones tiene su origen en la inhomogeneidad del dieléctrico.

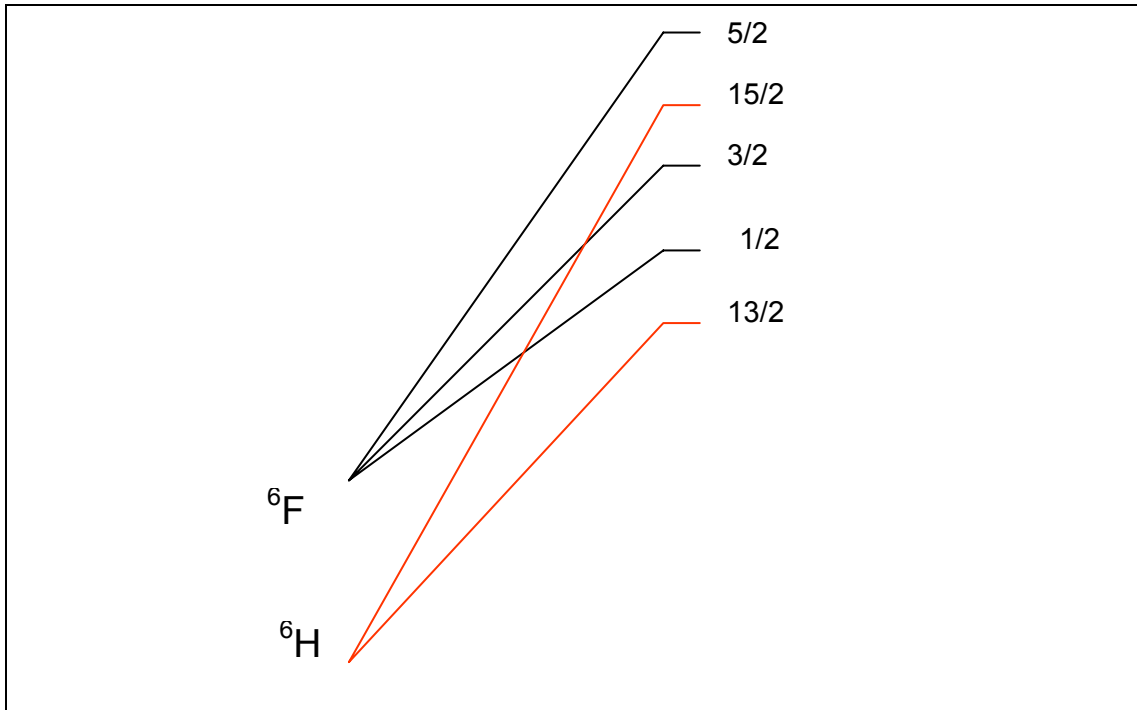
En la tabla 4 se ilustran las transiciones hipersensitivas de algunas tierras raras.

**Tabla 4. Transiciones hipersensitivas de algunas tierras raras**

ION	TRANSICION	$\sigma [cm^{-1}]$
$Pr^{+3}$	${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$	5200
$Nd^{+3}$	${}^5I_{9/2} \rightarrow G_{5/2}$	17300
$Eu^{+3}$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	18700
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21500
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	16300
$Dy^{+3}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	7700
$Sm^{+3}$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{1/2}$	6400

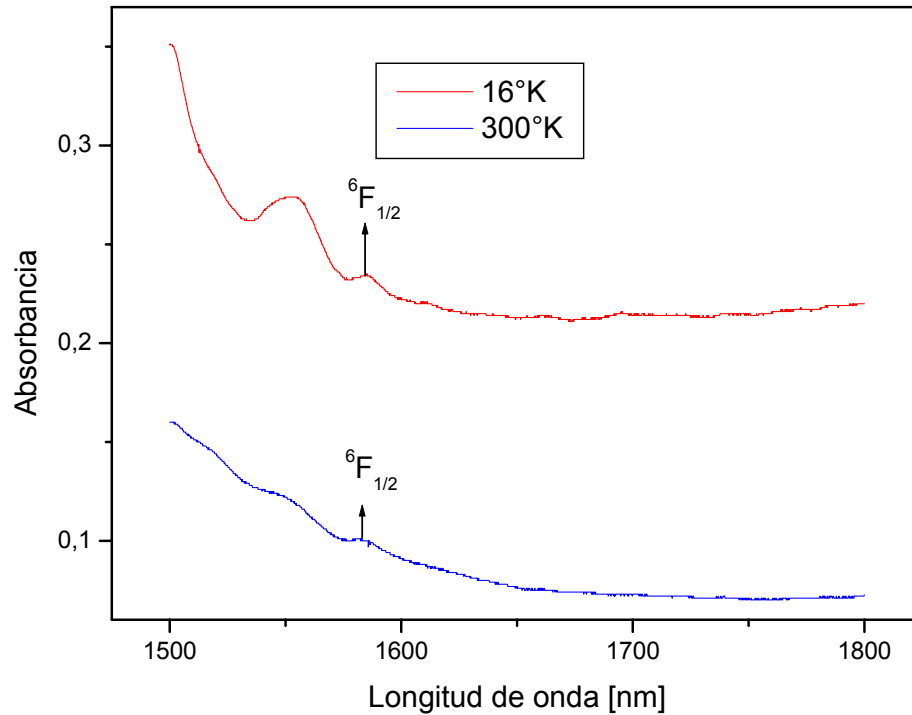
El ion  $\text{Sm}^{+3}$  tiene la particularidad de que, su transición hipersensitiva  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}$  se encuentra en la región infrarroja, y no se define muy bien en la mayoría de las matrices debido a la superposición de ésta con la banda  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . Esto se evidencia en la figura 7.

**Figura 7. Niveles de energía del ion  $\text{Sm}^{+3}$  en el rango de 5000 a 7041  $\text{cm}^{-1}$ .**



En el espectro de absorción de la matriz fluoruroindata dopada con el ion  $\text{Sm}^{+3}$  a temperatura ambiente y a  $16^\circ\text{K}$  que se puede observar en la figura 8, se hace evidente que esta línea espectral no es intensa, posiblemente debido a lo anteriormente mencionado.

**Figura 8. Línea espectral hipersensitiva para el  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrio fluoroindato a temperatura ambiente y  $16^\circ\text{K}$**



#### 4.7 PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS

El coeficiente de emisión espontánea (también llamado probabilidad de emisión espontánea o el coeficiente de Einstein para emisión espontánea) entre los multipletes  $J$  y  $J'$ ,  $A_{JJ'}$ , tiene la siguiente forma<sup>38</sup>:

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h(2J+1)} \chi S_{DE} \quad (10)$$

Donde  $S_{DE}$  está definido por la ecuación (8) respectivamente.

Ya que los procesos de relajación de los estados excitados generalmente involucran transiciones para varios estados finales inferiores, se define una probabilidad de relajación radiativa total,  $A_{JJ'}^T$ , dada por:

$$A_{JJ'}^T = \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (11)$$

Los canales de relajación de los diferentes niveles, desde un multiplete  $J$  a un estado final  $J'$ , está dada por:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (12)$$

Los canales de relajación pueden ser usados para predecir las intensidades relativas de todas las líneas de emisión que se originan desde un estado excitado.

El tiempo de vida radiativo de un estado es:

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (13)$$

La sección transversal de emisión estimulada,  $\rho_p$ , para un ancho de línea dado, está relacionado con la probabilidad de transición radiativa por:

$$\rho_P = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} A_{JJ'} \quad (14)$$

Donde  $\Delta\lambda$  es el ancho medio de la banda.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los vidrios obtenidos para este trabajo tienen la siguiente composición:

$(40-x)\text{InF}_3-20\text{SrF}_2-16\text{BaF}_2-20\text{ZnF}_2-2\text{GdF}_3-2\text{NaF}-x\text{M}$ , donde M es el ion  $\text{Sm}^{+3}$ , para las concentraciones 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 mol%.

**5.1.1 Preparación de los vidrios.** El proceso de preparación de las muestras consta de las siguientes etapas:

Pesado, fluoración, fusión, vertido y recocido.

- **Pesado de reactivos:** Se realizó a través de una balanza analítica Mettler Toledo AB204.

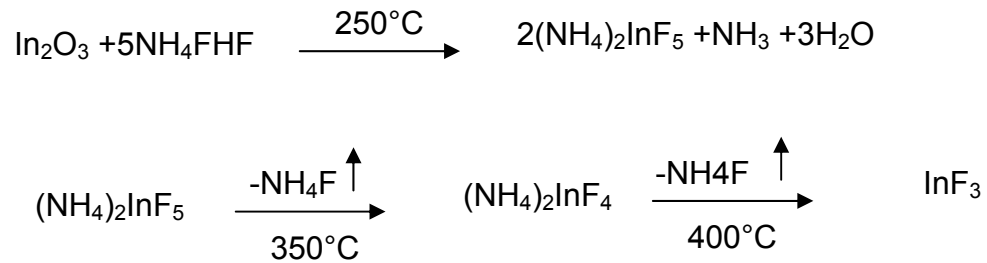
En la tabla 5, se relacionan los reactivos químicos, el grado de pureza y los proveedores utilizados en la fabricación de los vidrios de este trabajo.

**Tabla 5. Reactivos químicos, grado de pureza y proveedores**

Reactivo	Grado de pureza	Fabricante
$\text{In}_2\text{O}_3$	99.999%	Aldrich
$\text{ZnF}_2$	99.99%	Aldrich chem.
$\text{BaF}_2$	99.999%	Aldrich
$\text{SrF}_2$	99.998%	Aldrich
$\text{NaF}$	99.98%	Aldrich chem.
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	99.999%	Aldrich
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	99.998%	Aldrich chem.
$\text{NH}_4\text{FHF}$	99.5%	Aldrich

- **Fluoración;** Puesto que los materiales de partida contenían óxidos y fluoruros, hubo necesidad de someter los óxidos a un proceso de fluoración; que consiste en agregar a los óxidos de In, Gd, y Sm<sup>+3</sup>, un exceso de NH<sub>4</sub>FHF, obteniéndose un producto libre de óxidos.

La reacción química que tiene lugar en este proceso es la siguiente<sup>17</sup>:



La salida continua de NH<sub>4</sub>F produce una atmósfera rica en flúor, la cual asegura una alta tasa de conversión. El resultado es un producto policristalino, libre de principales óxidos contaminantes, por tanto el producto obtenido es de alta pureza.

De igual forma se transforma los demás óxidos.

- **Fusión:** Este proceso se realizó en una cámara con atmósfera controlada, evitando así contaminantes y garantizando baja humedad.
- **Vertido:** Una vez terminado el proceso de fusión se vierte el vidrio en un molde precalentado hasta 260°C (Ligeramente inferior a T<sub>g</sub>), para prevenir el vidrio de choques térmicos, y la cristalización, y consecuentemente evitar la adherencia del material fundido al vidrio.

- **Recocido:** Para aliviar las tensiones propias del cambio brusco de temperatura, se hace un recocido en el cual se introduce el vidrio en una mufla a 270°C y se reduce la temperatura a una rata de 2°C/min, hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- Finalmente, las muestras son pulidas adquiriendo la forma de paralelepípedo, para lo cual se usó una pulidora Metaserv 2000.

### 5.1.2 Propiedades Físicas.

- **Densidad ( $\rho$ ).** La densidad se relaciona directamente con la fracción de volumen ocupado con la masa de los iones presentes. Los vidrios fluoroindatos tienen densidades cuyos valores son comparables con los vidrios fluorozirconados (4.0 – 6.5g/cm<sup>3</sup>), los cuales, a su vez son más densos que los silicatos (2.5g/cm<sup>3</sup>). En los vidrios fluoroindatos y fluorozirconados, los elevados pesos atómicos de sus componentes son los responsables de esas densidades.

Las densidades fueron medidas a una balanza electrónica Metler Toledo, modelo AB204, con aditamentos para medidas de densidad, y utilizando el principio de Arquímedes, usando agua destilada como referencia.

**Tabla 6. Densidad de vidrios fluoroindatos dopados con Sm<sup>+3</sup> para varias concentraciones.**

%	Densidad [gr/cm <sup>3</sup> ]	Concentración [mol/litro]
1.0	5,05	0,13
1,5	5,01	0,20
2.0	5,08	0,26
2,5	5,10	0,33
3.0	5,11	0,39
4.0	5,10	0,52
5.0	5,11	0,64

- **Índice de refracción ( $n$ ).** Una onda electromagnética al propagarse es perturbada por el campo eléctrico del medio, lo que causa variaciones en su velocidad e intensidad. El índice de refracción ( $n$ ) mide la razón entre la velocidad de la radiación en el vacío,  $c$ , y la velocidad de radiación en el medio,  $c_m$  ( $n = c/c_m$ ).

En los vidrios fluoroindatos como también en los fluorozirconados, los más conocidos de la familia de los fluoruros, el índice de refracción se sitúa en el intervalo de 1.47- 1.53. En este trabajo, el índice de refracción fue medido con un refractómetro Abbe 3L.

El camino óptico fue medido con un calibrador digital Mitutuyo. Los resultados son incluidos en la Tabla 7

**Tabla 7. Índices de refracción y camino óptico para vidrios fluoroindatos dopados con Samario para diversas concentraciones**

%	Índice de refracción	Camino óptico [cm]
1.0	1,502	0,215
1,5	1,501	0,184
2.0	1,499	0,219
2,5	1,504	0,245
3.0	1,497	0,195
4.0	1,501	0,234
5.0	1,499	0,196

### 5.1.3 Propiedades ópticas

- **Espectroscopia de absorción.** Cuando la luz atraviesa dos medios óptimamente diferentes, hay tres fenómenos simultáneos involucrados: Transmisión, reflexión y absorción, los cuales están relacionados a través de la expresión:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R$$

Si dividimos por  $I_0$  obtenemos:

$$1 = T + A + R$$

Donde A es igual a  $I_A/I_0$ , T igual a  $I_T/I_0$ , R igual a  $I_R/I_0$ , y son la absorbancia, transmitancia y reflectancia respectivamente.

Los espectros de absorción nos permiten identificar las transiciones electrónicas y las vibraciones en los sólidos. A partir de los espectros de absorción se pueden obtener las energías e intensidades de líneas espectrales relativas de los niveles electrónicos. Los espectros de absorción para este trabajo fueron realizados en el laboratorio de Física Aplicada de La Universidad De Los Andes (Venezuela); usando un espectrofotómetro Cary 17D.

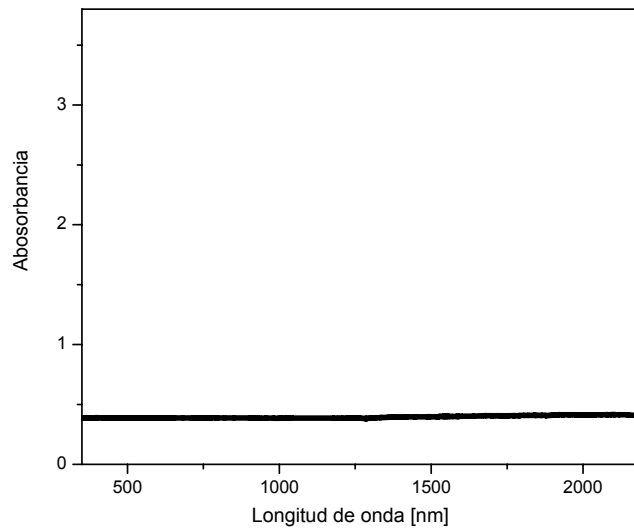
Las siguientes son las condiciones y especificaciones con las que fueron obtenidos los espectros:

Scan (nm/min): 10nm/min

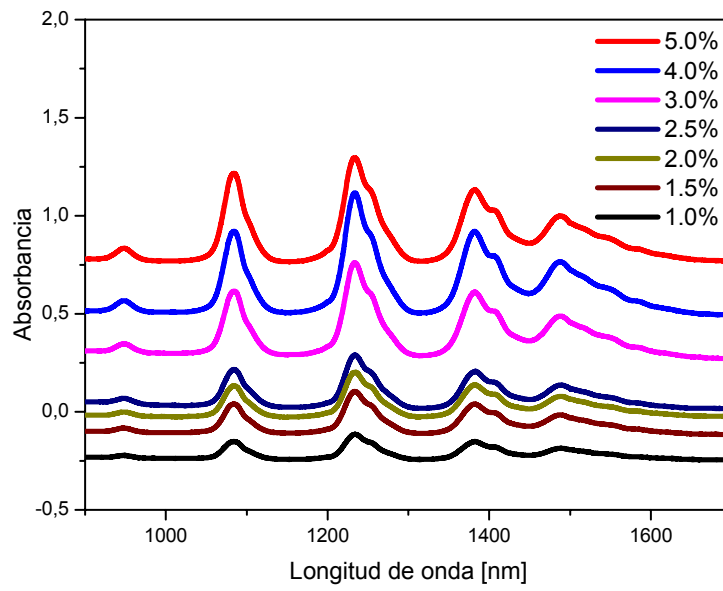
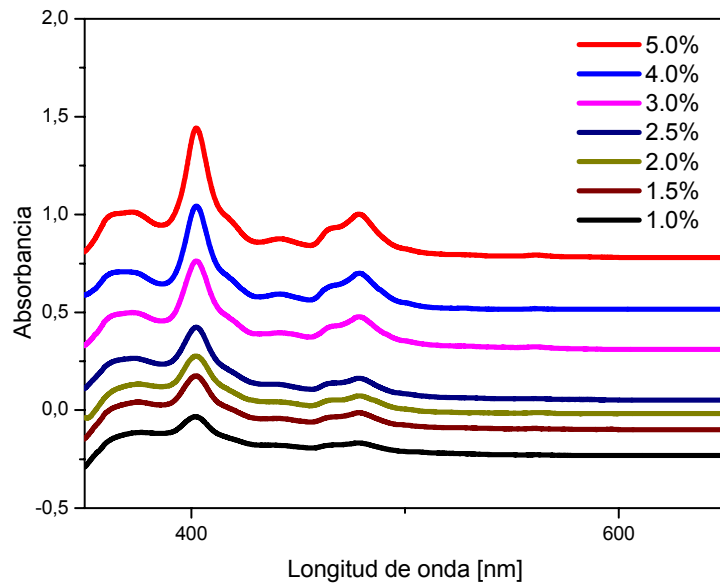
Debido a la baja memoria de la interfase conectada al espectrofotómetro, fue necesario fraccionar los espectros de la siguiente manera: 300-600, 600-900, 900-1200, 1200-1500, 1500-1800 [nm].

Temperaturas: 300°K y 16°K. Paso: 0.1nm.

**Figura 9. Espectro de absorción de la matriz Fluoroindata, en el rango de 300 nm a 2200 nm**



**Figura 10. Espectros de absorción para vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{Sm}^{+3}$  para diversas concentraciones.**



## 6. CALCULOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

### 6.1 FUERZA DE OSCILADOR EXPERIMENTAL

La fuerza de oscilador experimental está dada por la relación<sup>40</sup>:

$$f = 4.32 * 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

Donde  $\varepsilon(\nu)$  es la absorptividad molar.

Esta relación es valida, solamente si cumple la ley de Lambert – Beer, la cual establece que:

$$A = \varepsilon * C * d$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $C$  es la concentración y  $d$  el camino óptico.

La integral de  $\varepsilon(\nu)$  se realizó utilizando el software Origen 6.0.

Los resultados para la fuerza de oscilador experimental,  $f_{\text{exp}}$  son mostrados en la tabla 8.

**Tabla 8. Fuerzas de oscilador experimental  $f_{\text{exp}} * 10^{-6}$  y baricentros [ $\text{cm}^{-1}$ ] en vidrios fluorindatos dopados con  $\text{Sm}^{+3}$  para diversas concentraciones. Estado base  ${}^6\text{H}_{5/2}$**

Estado	Baricentro $\text{cm}^{-1}$	1.0%	1,5%	2.0%	2,5%	3.0%	4.0%	5.0%
${}^4\text{F}_{9/2}$ , ${}^4\text{K}_{13/2}$ , ${}^4\text{L}_{17/2}$ , ${}^6\text{P}_{7/2}$ , ${}^4\text{D}_{1/2}$ , ${}^4\text{G}_{11/2}$ , ${}^4\text{L}_{15/2}$ , ${}^4\text{M}_{21/2}$	27207	18.26	16.91	9.86	6.57	7.79	5.25	6.77
${}^4\text{K}_{11/2}$ , ${}^6\text{P}_{3/2}$ , ${}^4\text{F}_{7/2}$ , ${}^4\text{L}_{13/2}$ ( ${}^6\text{P}$ , ${}^4\text{P}$ ) $_{5/2}$ , ${}^4\text{M}_{19/2}$	24752	16.23	19.22	13.83	11.49	17.2	14.33	15.99
${}^4\text{I}_{15/2}$ , ${}^4\text{G}_{9/2}$ , ${}^4\text{M}_{17/2}$ ${}^4\text{F}_{5/2}$	22850	0.50	0.47	0.31	0.28	0.51	0.54	0.72
${}^4\text{M}_{15/2}$ , ${}^4\text{I}_{9/2}$ , ${}^4\text{G}_{7/2}$ , ${}^4\text{F}_{13/2}$	20996	5.01	6.06	4.70	3.95	6.31	5.34	5.41
${}^4\text{G}_{5/2}$	17924	0.08	0.06	0.07	0.06	0.09	0.05	0.06
${}^6\text{F}_{11/2}$	10517	0.53	0.67	0.43	0.43	0.64	0.57	0.66
${}^6\text{F}_{9/2}$	9136	4.03	5.5	3.6	3.15	5.54	4.43	4.65
${}^6\text{F}_{7/2}$	7900	5.70	7.7	4.61	4.35	8.13	6.66	6.11
${}^6\text{F}_{5/2}$	7131	3.06	3.7	2.97	2.14	3.99	3.05	2.8
${}^6\text{F}_{3/2}$	6641	1.85	2.26	1.47	1.21	2.24	1.77	1.44

Los resultados fueron comparados con los reportados en la literatura para diversos vidrios, encontrándose coherencia en unos<sup>41</sup> y diferencias en otras<sup>42</sup>. Esta discusión se hará mas adelante.

## 6.2 PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega_\lambda$

Haciendo uso de la ecuación (5) de la teoría de Judo-Ofelt (capítulo 4), se plantea un sistema de diez ecuaciones y tres incógnitas.

Al resolver este sistema se hace una comparación entre la fuerza de oscilador experimental y teórica, mediante el método de mínimos cuadrados, tomando como coeficientes las energías correspondientes al baricentro de cada banda y los elementos de matriz  $[U^{(\lambda)}]^2$ , reportados por Carnall<sup>43</sup>, y como términos independientes las fuerzas de oscilador experimental, con lo cual se obtienen los llamados parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda= 2, 4, 6$ ).

En la tabla 9 se incluyen los elementos de matriz de las diferentes transiciones observadas para el ion  $\text{Sm}^{+3}$  en matrices fluorindatas.

En relación con la tabla es necesario advertir que, para los elementos de matriz de las bandas superpuestas, el valor correspondiente es el resultado de sumar los valores respectivos de las componentes de cada banda.

**Tabla 9. Valores de los elementos de matriz**  $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^\lambda \| f^N J \rangle^2$ ,  
**con  $\lambda = 2, 4, 6$ .**

Estado	Baricentro $\text{cm}^{-1}$	$[U(2)]^2$	$[U(4)]^2$	$[U(6)]^2$
${}^4F_{9/2}, {}^4K_{13/2}, {}^4L_{17/2},$ ${}^6P_{7/2}, {}^4D_{1/2}, {}^4G_{11/2},$ ${}^4L_{15/2}, {}^4M_{21/2}$	27762	0	0.0005	0.0011
${}^4K_{11/2}, {}^6P_{3/2}, {}^4F_{7/2},$ ${}^4L_{13/2}, ({}^6P, {}^4P)_{5/2}, {}^4M_{19/2}$	24783	0	0.0004	0.0027
${}^4I_{15/2}, {}^4G_{9/2}, {}^4M_{17/2}$ ${}^4F_{5/2}$	22578	0.0001	0.0010	0.0028
${}^4I_{11/2}, {}^4M_{15/2}, {}^4I_{13/2}$	20942	0	0	0.0108
${}^4G_{5/2}$	17771	0.0002	0.0007	0
${}^6F_{11/2}$	10548	0	0.0006	0.0515
${}^6F_{9/2}$	9211	0	0.0206	0.3413
${}^6F_{7/2}$	8065	0.0020	0.1429	0.4301
${}^6F_{5/2}$	7211	0.0332	0.2840	0
${}^6F_{3/2}$	6642	0.1444	0.1364	0

En la Tabla 10 se muestran la fuerza de oscilador experimental  $f_{\text{exp}}$  y calculada  $f_{\text{cal}}$  ( $\cdot 10^{-6}$ ), los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ , ( $\lambda = 2, 4, 6$ ), ( $\cdot 10^{-20}$ ), y el rms ( $\cdot 10^{-6}$ ) para los diferentes concentraciones.

**Tabla 10. Fuerza de oscilador experimental  $f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$  y teórica o calculada  $f_{\text{cal}} \cdot 10^{-6}$ , parámetros de intensidad,  $\Omega_{\lambda} \cdot 10^{-20}$ , y r.m.s.  $\cdot 10^{-6}$  para las diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrios fluorindatos.**

Energía [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1.0%		1.5%		2.0%		2.5%		3.0%		4.0%		5.0%	
	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$
27762	18.26	0.09	16.91	0.08	9.86	0.05	6.57	0.04	7.79	0.08	5.25	0.06	6.77	0.06
24783	16.23	0.10	19.22	0.14	13.83	0.08	11.49	0.08	17.2	0.14	14.33	0.11	15.99	0.11
22578	0.50	0.11	0.47	0.15	0.31	0.09	0.28	0.08	0.51	0.16	0.54	0.12	0.72	0.12
20942	5.01	0.30	6.06	0.40	4.70	0.24	3.95	0.23	6.31	0.41	5.34	0.34	5.41	0.34
17771	0.08	0.02	0.06	0.02	0.07	0.01	0.06	0.01	0.09	0.02	0.05	0.02	0.06	0.01
10548	0.53	0.72	0.67	0.98	0.43	0.58	0.43	0.56	0.64	0.99	0.57	0.81	0.66	0.81
9211	4.03	6.14	5.5	5.93	3.6	3.61	3.15	3.40	5.54	6.04	4.43	4.94	4.65	4.9
8065	5.70	2.97	7.7	8.13	4.61	5.21	4.35	4.65	8.13	8.41	6.66	6.8	6.11	6.57
7211	3.06	1.86	3.7	3.6	2.97	2.73	2.14	2.04	3.99	3.91	3.05	3.02	2.8	2.62
6642	1.85	1.23	2.26	2.27	1.47	1.51	1.21	1.23	2.24	2.25	1.77	1.77	1.44	1.47
$\Omega_2$	5.28		7.16		3.18		3.5		5.5		4.6		3.3	
$\Omega_4$	12.68		15		11.6		8.49		16.5		12.7		11.1	
$\Omega_6$	10.55		16		9.6		9.16		6.2		13.3		13.6	
r.m.s	9.36		9.85		6.60		5.16		7.43		6.03		6.76	

De la Tabla 10, podemos observar, que las diferencias de los valores de la fuerza de oscilador experimental y calculada, para las transiciones encontradas en: 27762, 24783 y 20942 son grandes, Teniendo en cuenta estas diferencias grandes, su r.m.s. también es grande, por lo tanto, no será recomendable realizar posteriores cálculos como los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  con estos valores.

Los resultados incluidos en la tabla 10 para la fuerza de oscilador son diferentes, en relación con los reportados en la literatura<sup>42,44-48</sup> para el mismo ion  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrios óxidos y Oxifloruros. Otro efecto que tienen tales diferencias es que, cuando se realiza el ajuste para calcular los  $\Omega_\lambda$ , el  $\Omega_2$  resulta ser negativo, Tabla 11, lo que está en contra de la propia definición de los  $\Omega_\lambda$ , en consecuencia, es necesario realizar el ajuste adecuado para calcular los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ .

Este problema posiblemente es debido al hecho de que exista transferencia de carga entre los estados  $4f$  y  $4f^{N-1}$ , ya que los desdoblamientos de los niveles  $4f$  en esta región son muy cercanos, y por lo tanto, la diferencia de energía entre éstas configuraciones son razonablemente grandes, lo que da lugar, a que la teoría de Judd-Ofelt no sea aplicable a esta región de “altas energías”, esto también es reportado en la literatura<sup>49,50</sup>.

**Tabla 11. Parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda * 10^{-20}$  para la región de “alta energía”**

$\Omega_2$	-0,0002
$\Omega_4$	0,0034
$\Omega_6$	0,025

En las tablas siguientes se presentan diferentes ajustes a partir de las cuales se tomará el mejor ajuste para calcular los parámetros espectroscópicos, característicos de  $\text{Sm}^{+3}$  en estos vidrios.

En la siguiente tabla se incluyen los valores para la región comprendida entre 6642 hasta 10548  $\text{cm}^{-1}$ , “bajas energías”, para las diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{+3}$ .

**Tabla 12. Fuerza de oscilador experimental y teórica  $\cdot 10^{-6}$ , parámetros de intensidad,  $\cdot 10^{-20}$ , y rms,  $\cdot 10^{-6}$  para las diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{+3}$  para la región infrarroja, “baja energía”**

Energía [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1.0%		1.5%		2.0%		2.5%		3.0%		4.0%		5.0%	
	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$
10548	0.53	0.65	0.67	0.9	0.43	0.52	0.43	0.51	0.64	0.92	0.57	0.75	0.66	0.74
9211	4.03	3.98	5.5	5.47	3.6	3.28	3.15	3.11	5.54	5.61	4.43	4.58	4.65	4.52
8065	5.70	5.73	7.7	7.68	4.61	4.88	4.35	4.38	8.13	8.01	6.66	6.47	6.11	6.22
7211	3.06	3.04	3.7	3.7	2.97	2.82	2.14	2.13	3.99	4.05	3.05	3.14	2.8	2.74
6642	1.85	1.85	2.26	2.25	1.47	1.49	1.21	1.22	2.24	2.22	1.77	1.75	1.44	1.45
$\Omega_2$	2.44		2.99		1.19		1.36		2.11		4.71		1.15	
$\Omega_4$	5.85		7.12		5.56		4.13		7.94		6.14		5.39	
$\Omega_6$	4.87		6.72		3.96		3.83		6.92		5.67		5.61	
r.m.s	0.09		0.16		0.32		0.06		0.28		0.23		0.14	

De la Tabla 12, podemos observar que, en el ajuste realizado en la región infrarroja, “baja energía”, presenta mejor r.m.s, siendo similares a los reportados por la literatura<sup>49</sup>. Por lo tanto sus parámetros de intensidad son los adecuados para realizar los cálculos de los parámetros espectroscópicos. Observando el r.m.s en las diferentes concentraciones podemos concluir que la concentración 2.5 mol% es la que mejor ajuste presenta.

Los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  son importantes para la investigación de la estructura y propiedades de transición de los iones tierras raras.

En cristales, y diversas matrices vítreas dopadas con  $\text{Sm}^{+3}$ , el parámetro  $\Omega_2$  esta asociado con la simetría del campo ligante del sitio ocupado por el ion  $\text{Sm}^{+3}$  <sup>51,52</sup>, Para verificar lo anteriormente mencionado, haremos un estudio comparativo de los  $\Omega_2$  del ion  $\text{Sm}^{+3}$  en diferentes matrices.

**Tabla 13. Parámetro  $\Omega_2$ ,  $\cdot 10^{-20}$ , en diversas matrices.**

Matriz	$\Omega_2$
Boratos	6,36
Fosfatos	4,31
Fluorofosfato	2,18
ZBLAN	2,06
Fluoroboratos	1,55
Fluoroindatos	1,36
$\text{LaF}_3$	1

\* Matriz en este trabajo.

De la tabla 13 podemos observar que, el valor de  $\Omega_2$  del ion  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrios fluorindatos es pequeño comparado con los vidrios boratos, fosfatos, fluorofosfatos, ZBLAN, estando muy próximo al del cristal  $\text{LaF}_3$ . Este comportamiento sugiere que la simetría del sitio ocupado por el ion  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrios fluorindatos es grande comparados con los demás vidrios, implicando con esto, que las mezclas de las configuraciones electrónicas  $4f$  y  $4f^{N-1}$  es menor, siendo esta la responsable de las intensidades espectrales.

La relación  $\Omega_4/\Omega_6$  ha sido definida como el factor de calidad del vidrio, y está asociada con su rigidez<sup>51, 52</sup>. Nageno y otros<sup>53</sup> estudiaron varios vidrios boratos alcalinos y fosfatos y concluyeron que los parámetros  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  deben estar relacionados con la rigidez de la matriz vítrea.

En la tabla 14 se incluyen los valores  $\Omega_4/\Omega_6$  para algunos vidrios dopados con el ion  $\text{Sm}^{+3}$ .

**Tabla 14. Relación de los parámetros  $\Omega_4/\Omega_6$**

Matriz	$\Omega_4/\Omega_6$
Fluorofosfatos	1,767
Boratos	1.715
ZBLAN	1,564
Fluoroboratos	1.453
Fluoroindatos*	1,078
fosfatos*	0.741
$\text{LaF}_3$	0.33

\* Matriz en este trabajo.

Observando la tabla 14 y teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, concluimos que el cristal  $\text{LaF}_3$  es el más rígido, seguido en su orden los vidrios fosfatos, fluorindato, fluoroboratos, ZBLAN, boratos, y fluorofosfatos.

### 6.3 PROCESOS DE RELAJACIÓN

Los procesos de relajación o decaimiento no radiativo son dominados principalmente por transferencia de energía y procesos multifonónicos, los cuales varían con la temperatura y el gap de energía de los niveles entre los cuales ocurre la transición. Estos mecanismos reducen los tiempos de vida de los estados metaestables impidiendo con ello un aumento de la población para la acción láser.

Los procesos de relajación entre dos estados excitados, generalmente son una combinación de las probabilidades de transición radiativa y no radiativa. Si  $W_{JJ'}$  denota la probabilidad de decaimiento no radiativo, tenemos que

$$\frac{1}{\tau} = \sum_J A_{JJ'} + \sum_J W_{JJ'} \quad (15)$$

$W_{JJ'}$  es la suma de las tasas de transferencia de energía y la tasa de relajación multifonónica.

Una expresión para la tasa de emisión multifonónica fue desarrollada por Moos y Riseberg<sup>54</sup>:

$$W_{MF} = B e^{-\alpha \Delta E} (n(w, T) + 1)^P \quad (16)$$

Donde  $B$  y  $\alpha$  son características del vidrio,  $\Delta E$  la separación de energía entre los niveles y  $\hbar\omega$  es la energía de los fonones,  $P = \Delta E / \hbar\omega$  es el número de fonones que son emitidos durante la transición y  $n = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]}$ .

Para vidrios fluoroindatos  $B = 1.59 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  y  $\alpha = 5.19 \times 10^{-3} \text{cm}$  y la energía fonónica  $\hbar\omega = 507 \text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4 PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS DEL ION $\text{Sm}^{+3}$ EN VIDRIOS FLUOROINDATOS

Con los parámetros de intensidad obtenidos en la región infrarroja, tabla 11,  $\Omega_\lambda$  con  $\lambda = 2, 4, 6$ , y teniendo en cuenta que el mejor ajuste fue para la concentración 2.5 mol% se calculan los parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa  $A_{JJ'}$ , ec. (11), canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , ec. (12), tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ , ec (13), sección trasversal de emisión estimulada  $\rho_P$ , ec (14). En la Tabla 15 se ilustran los resultados de estos parámetros y la probabilidad de decaimiento no radiactivo  $W_{NR}$ , ec. (16).

**Tabla 15. Valores de los parámetros espectroscópicos:  $A_{JJ'}$ ,  $\beta_{JJ'}$ ,  $\tau_R$ ,  $\rho_P$ , y relajación no radiativa  $W_{JJ'}$ .**

Transición	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	$A_{JJ'}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R$ [ms]	$\rho_P$ [10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ]	$W$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo de vida [ms]
<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	6605	119,241	1,0000	8,4	0,41	8,77*10 <sup>-5</sup>	8,39
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	569	0,081	0,0005		0,00035	9,4*10 <sup>8</sup>	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	7175	163,318	0,9995	6,1	0,71	5,16*10 <sup>-6</sup>	0
<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	854	0,380	0,0012		0,0011	2,28*10 <sup>8</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	1423	1,760	0,0055		0,0052	1,35*10 <sup>7</sup>	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	8029	316,196	0,9933	3,1	0,93	7,39*10 <sup>-8</sup>	0
→ <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	1146	0,457	0,0019		0,0012	5,34*10 <sup>7</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	2000	2,431	0,0100		0,0066	7,65*10 <sup>5</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	2569	5,152	0,0212		0,014	4,52*10 <sup>4</sup>	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	9175	234,702	0,9669	4,1	0,64	2,48*10 <sup>-10</sup>	0
<sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	1337	0,104	0,0019		0,00021	2,07*10 <sup>7</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	2483	0,667	0,0120		0,0013	6,94*10 <sup>4</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	3337	1,620	0,0291		0,0032	995	
→ <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	3906	2,598	0,0467		0,0052	58,8	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	10512	50,642	0,9103	18	0,1	3,23*10 <sup>-13</sup>	0
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	7223	0,433	0,0375		0,0004	4,06*10 <sup>-6</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	8560	0,720	0,0625		0,00067	5,28*10 <sup>-9</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	9706	1,049	0,0911		0,00098	1,77*10 <sup>-11</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	10560	1,355	0,1177		0,0013	2,54*10 <sup>-13</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	11129	1,584	0,1376		0,0014	1,50*10 <sup>-14</sup>	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	17735	6,407	0,5564	87	0,006	8,24*10 <sup>-29</sup>	86,595
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	3171	0,240	0,0016		0,00003	2270	
→ <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	10394	8,428	0,0573		0,0015	5,80*10 <sup>-13</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	11731	12,145	0,0825		0,0017	7,54*10 <sup>-16</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	12877	16,065	0,1092		0,0022	2,53*10 <sup>-18</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	13731	19,489	0,1325		0,0027	3,63*10 <sup>-20</sup>	
→ <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	14300	22,002	0,1496		0,003	2,14*10 <sup>-21</sup>	
→ <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	20906	68,752	0,4673	6,8	0,0094	1,18*10 <sup>-35</sup>	0,4141
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1632	0,014	0,0002		0,000002	4,77*10 <sup>6</sup>	
→ <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	4807	0,363	0,0045		0,00007	0,67	
→ <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	12030	0,569	0,0070		0,00011	1,70*10 <sup>-16</sup>	

Transición	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	$A_{JJ}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\beta_{JJ}$	$\tau_R$ [ms]	$\rho_P$ [10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ]	$W$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo de vida [ms]
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	13367	7,809	0,0960		0,0015	$2,22 \cdot 10^{-19}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	14513	9,993	0,1229		0,002	$7,44 \cdot 10^{-22}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	15367	11,867	0,1460	12,3	0,0023	$1,07 \cdot 10^{-23}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	15936	13,234	0,1628		0,0025	$6,30 \cdot 10^{-25}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	22542	37,456	0,4607	12,3	0,0074	$3,46 \cdot 10^{-39}$	0,0002
$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	2205	0,023	0,0003		0,000002	$2,76 \cdot 10^5$	
${}^4K_{11/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	3841	0,124	0,0015		0,00001	81,2	
$\rightarrow {}^4G_{5/2}$	7012	0,752	0,0090		0,00009	$1,16 \cdot 10^{-5}$	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	14235	6,292	0,0753		0,0008	$2,96 \cdot 10^{-21}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	15575	8,238	0,0986		0,001	$3,79 \cdot 10^{-24}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	16718	10,192	0,1220		0,0013	$1,29 \cdot 10^{-26}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	17572	11,834	0,1417		0,0015	$1,85 \cdot 10^{-28}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	18141	13,020	0,1559		0,0017	$1,10 \cdot 10^{-29}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	24747	33,042	0,3956	12	0,0042	$6,01 \cdot 10^{-44}$	0,0036
${}^4K_{13/2} \rightarrow {}^4K_{11/2}$	2479	0,015	0,0003		0,0000006	$7,08 \cdot 10^4$	
$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	4684	0,101	0,0018		0,000004	1,23	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	6630	0,285	0,0052		0,00001	$7,74 \cdot 10^{-5}$	
$\rightarrow {}^6G_{5/2}$	9491	0,836	0,0153		0,00003	$5,16 \cdot 10^{-11}$	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	16714	4,568	0,0835		0,00019	$1,32 \cdot 10^{-26}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	18051	5,753	0,1052		0,00024	$1,71 \cdot 10^{-29}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	19197	6,920	0,1266		0,0003	$5,75 \cdot 10^{-32}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	20051	7,885	0,1442		0,00033	$8,25 \cdot 10^{-34}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	20620	8,576	0,1568		0,00036	$4,87 \cdot 10^{-35}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	27226	19,739	0,3610	18,3	0,00084	$2,67 \cdot 10^{-49}$	0,0141

En relación con la tabla 15, podemos encontrar transiciones importantes para una eventual emisión láser. Las transiciones  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  y  ${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  son las que mejores características presentan, ya que su tiempo de vida es grande especialmente en la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , su probabilidad de emisión espontánea también lo es, particularmente en la transición  ${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , además es poco probable que sus gaps de energía se llenen por fonones, ya que estos son grandes como se puede apreciar con el  $\Delta E$  correspondiente, y la frecuencia fonónica correspondiente del material es del orden de  $500\text{cm}^{-1}$ .

También podemos apreciar que en la mayoría de transiciones involucradas en el ion  $\text{Sm}^{+3}$  en estos vidrios, los valores del tiempo de vida radiativo  $\tau_R$  son significativamente elevados, pero teniendo en cuenta el efecto de la relajación no radiativa  $W_{NR}$ , el tiempo de vida total se redujo a cero en la mayoría de las transiciones. Al tener en cuenta la probabilidad de relajación no radiativa, podemos hacer un estudio mas real acerca del comportamiento de estos materiales, esto es un aporte significativo, puesto que realmente es muy poco lo reportado en la literatura acerca de estos procesos de relajación, por lo anterior se concluye que las transiciones  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  y  ${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  son las mas importantes para posibles aplicaciones.

Teniendo en cuenta que el tiempo de vida en la línea espectral  ${}^4G_{5/2}$  es muy grande en estos vidrios fluorindatos comparados con otras matrices vítreas, serviría como un estado metaestable cuando es codopado con otros iones, primordialmente el  $\text{Eu}^{+3}$ , este análisis se hará en el capítulo ocho.

Al comparar los resultados de los tiempos de vida radiativos  $\tau_R$ , del ion  $\text{Sm}^{+3}$  en vidrios fluorindatos con los reportados en la literatura <sup>42, 44</sup>, podemos decir que en nuestros vidrios son mayores, esto implica la posibilidad de aplicaciones de estos materiales en dispositivos óptoelectrónicos.

## 7. CONCLUSIONES

- Las muestras obtenidas fueron de buena calidad, ya que sus espectros de absorción tanto de la matriz como las dopadas exhibieron buenas cualidades ópticas, como la transparencia y homogeneidad.
- El índice de refracción, aunque varía de una muestra a otra, este oscila alrededor de un valor promedio de 1.498 similar a otros vidrios fluorindatos dopados con otras tierras raras.
- Para el ion  $\text{Sm}^{+3}$  se presentaron dificultades, especialmente en la región de “alta energía”, por lo que hubo la necesidad de realizar ajustes para evaluar los parámetros de intensidad.
- Las transiciones consideradas promisorias para una eventual emisión láser, son:  $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$  y  $6F_{3/2} \rightarrow 6H_{5/2}$ .
- Por la magnitud de la fuerza de oscilador experimental de la línea espectral  $4G_{5/2}$ , que es del orden de  $10^{-8}$ , se consideró que esta transición, debe ser de carácter cuadrupolar eléctrica y no una intensidad dipolar eléctrica forzada.
- Se hizo un estudio comparativo del parámetro  $\Omega_2$  del ion  $\text{Sm}^{+3}$  en diferentes matrices, de donde se deduce que este parámetro debe estar relacionado con la simetría del sitio ocupado por este ion.
- También se realizó un estudio comparativo entre diferentes matrices dopadas con el ion  $\text{Sm}^{+3}$  con el llamado factor de calidad  $\Omega_4/\Omega_6$ , del que se puede indicar que su comportamiento, de algún modo está relacionado con la rigidez del material vítreo o cristalino.

## 8. PROPUESTAS FUTURAS

1. Los iones tierras raras trivalentes  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Tm}^{+3}$ , y  $\text{Pr}^{+3}$  dopados en diferentes matrices vítreas y cristales han sido estudiados ampliamente para la aplicación en dispositivos ópticos que trabajan en la región infrarroja. El interés es ahora trabajar en la creación de estos dispositivos pero en la región del visible. Por lo tanto es necesario investigar otros iones tierras raras, como el  $\text{Sm}^{+3}$  y  $\text{Eu}^{+3}$  quienes desempeñarían un papel importante, en otros usos.

El hecho de que en los vidrios a base de fluoruros; la frecuencia fonónica sea baja, altamente transparentes, bajo punto de fusión, buena estabilidad térmica y admitir cantidades razonables de estos iones tierras raras como dopantes, los hace candidatos importantes para usos tecnológicos.

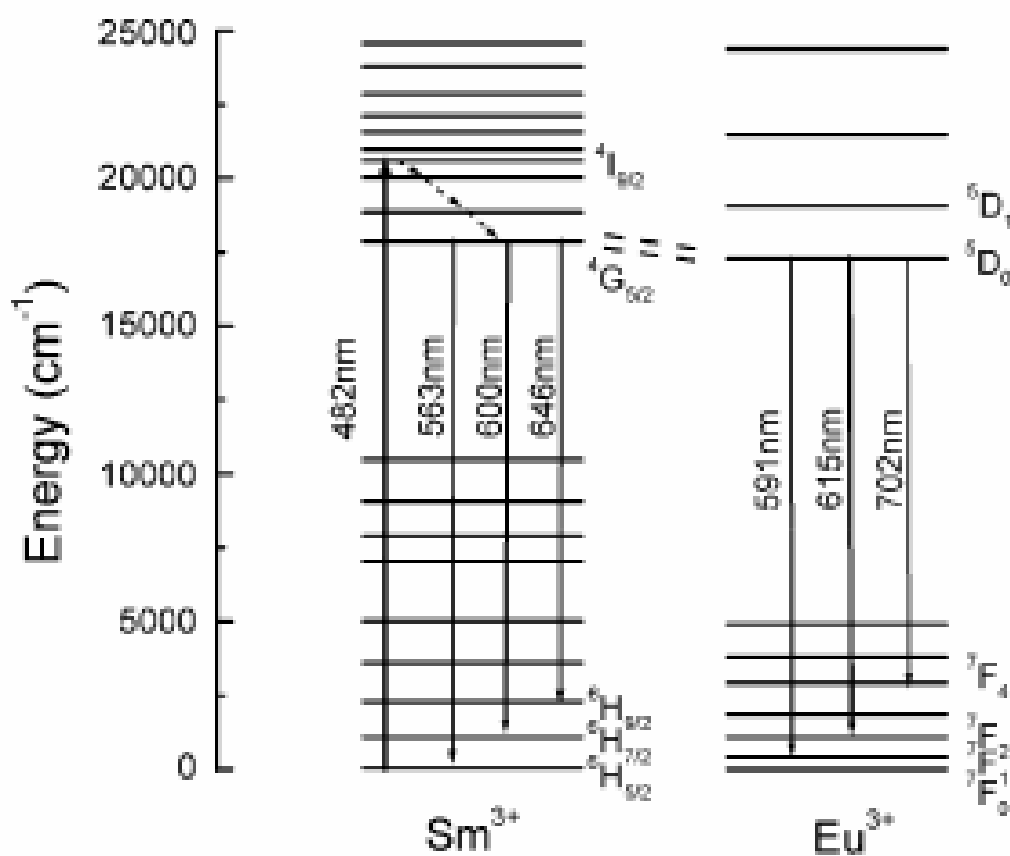
En una propuesta futura se, puede realizar un codopaje con los iones  $\text{Sm}^{+3}$  y  $\text{Eu}^{+3}$  donde se podría analizar procesos de transferencia de energía del  $\text{Sm}^{+3}$  hacia el  $\text{Eu}^{+3}$ .

El proceso de transferencia de energía se ilustra en la figura 10.

La población del nivel  $^4I_{9/2}$  del ion  $\text{Sm}^{+3}$  inicialmente excitado, relaja al nivel  $^4G_{5/2}$ . Parte de esta energía es transferida hacia el nivel  $^5D_0$  del ion  $\text{Eu}^{+3}$  por resonancia entre los dos niveles. La transferencia de energía desde el  $\text{Sm}^{+3}$  hacia el  $\text{Eu}^{+3}$  es casi irreversible, porque el nivel  $^4G_{5/2}$  del  $\text{Sm}^{+3}$  se ubica alrededor de  $600\text{cm}^{-1}$  por encima que el nivel  $^5D_0$  del  $\text{Eu}^{+3}$ , y la probabilidad de emitir fonones para el proceso  $^4G_{5/2} \rightarrow ^5D_0$  es más alta que capturando fonones para el proceso  $^5D_0 \rightarrow ^4G_{5/2}$ . La transferencia resonante de la energía realiza la población del nivel  $^5D_0$  del  $\text{Eu}^{+3}$ . El incremento de la población debido

al codopaje con el  $\text{Sm}^{3+}$  causa la sensibilidad de la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  bajo ciertas condiciones de excitación.

**Figura 10. Probables proceso transferencia de energía en vidrios fluoroindatos codopados con  $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ .**



Estos vidrios codopados pueden usarse en sensores UV y lasers en el visible.

2. Las propiedades espectrales de los iones tierras raras dependen del campo ligante. Para mejorar las propiedades en ciertas aplicaciones específicas y para el entendimiento de los mecanismos básicos que envuelven la interacción entre el ion tierra rara con la matriz, es necesario hacer una investigación en varios vidrios fluoruros dopados con el ion  $\text{Sm}^{+3}$  bajo presión.

El campo ligante experimentado por el ion ópticamente activo puede ser alterados por cambios en los enlaces. Esto permitiría seleccionar un solo material vítreo para el estudio de las propiedades ópticas bajo diversos campos ligantes, en lugar de utilizar en una variedad de materiales vítreos dopados con diferentes campos ligantes.

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. C. K. Kao and G. A. Hockham, *proc. IEE*, 133, 1158 (1966).
2. B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York (1974).
3. N. Poulain, M. Poulain and G. Maze, *Fluoride Glasses*, Fr. Pat. 2478, 618 (1980).
4. M. Poulain, N. Poulain, J. Lucas, and P. Brun, *Mater. Res. Bull.* 10,243 (1975).
5. J. Nishii, Y. Kaite, and T. Yamagishi, *Phys. Chem. Glasses*, 30, 55 (1989).
6. B.G. Wybourne, *Spectroscopy Properties of Rare Earths*. John Wiley (1965).
7. Hai Lina, Edwin Yue-Bun Punb, Xiaojun Wangc, Xingren Liuc. Intense Visible Fluorescence and Energy Transfer in  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  Doped Rare-Earth Borate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds* 390 (2005) 197–201.
8. B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare Earths Ions. *Phys. Rev.* 127, 3, 750-761 (1962).
9. G. S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare Earths Ions, *Chem. Phys*, 37, 3, 511-520 (1962).
10. J. F. Martínez, Preparación y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos dopados con  $Nd^{+3}$ , Escuela de Física, Universidad Industrial De Santander (2000).
11. F. Rueda, Fabricación y Caracterización óptica de Vidrios Fluoroindatos dopados con  $Eu^{+3}$ , Escuela de Física, Universidad Industrial De Santander (2000).
12. V. A. Jerez, Propiedades ópticas del  $Dy^{+3}$  en vidrios Fluoroindatos, Escuela de Física, universidad Industrial De Santander (1999).
13. L. A. Malagon, Producción y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados Con  $Ho^{+3}$ , Escuela de Física, Universidad Industrial De Santander (2003).

14. A. Flórez, M. Flórez, S.A. Lopez-Rivera, J. Martin, P. Porcher, O. L. Malta, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, 4f-4f Intensities of the Tm<sup>+3</sup> Ions in Fluoroindate Glasses: the Influence of Tirad - order Effects Through Odd Intensity Parameters, *Journal Of Alloys and Compounds* 275 - 277, 333 -337 (1998).
15. K. J. Beales and C. R. Day, *Phys. Chem. Glasses*, 21, 521 (1980).
16. M. Yamane, Y. Asahara. *Glasses for Photonics*. University Press. Cambridge (2000).
17. Jasbinder S. Sanghera, Ishwar D. Aggarwall, *Infrared fiber optics*, CRC Press.
18. H. Rawson, in *inorganic glass-Forming Systems*. Academic Press, New York, 236 (1967).
19. M. Poulain, *Fluoride Glass Composition and Processing*, In *fluoride Glass Fiber Optics*. Academic Press, New York, (1991).
20. A. Lecoq, M. Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, 41, 209 (1980).
21. D. C. Tran, R. J. Ginther, G. H. Sigel, *Journal Mater. Res. Bull*, 7, 1177 (1982).
22. S. Mitachi, Y. Terunuma, Y. Ohishi, S. Takahashi, *Journal Appl. Phycs*, 22, L537 (1983).
23. K. Ohsawa. T. Shibata, *J. Lighwave Technol. Lt2*, 602 (1984).
24. N. Poulain, M. Poulain and G. Maze, *Fluoride Glasses*, Fr. Pat. 2478, 618 (1980).
25. J. Nishij, Y. Kaite, T. Yamagishi, *Phys. Chem. Glasses*, 30,,55 (1989).
26. Messaddeq, A. Soufine and M. Poulain, *New Fluoridate Glass Compositions*, *J. Non – Crystalline Solids*, 161, 210-212 (1992).
27. D.L. Goodstein, *States of matter*, Prentice-Hall, Inc. N.J. 1975.
28. D. W. Pearce and P. W. Selwood, *J. Chem.*, 13, 224 (1936).
29. J. H. Van Vleck, *Chem. Phys.*, 67, 41 (1937).
30. B. G. Wybourne, *Spectroscopy Properties Of Rare Earths*, Springer Verlag (1977).
31. R. Peacock. *The intensities of Lanthanide f-f Transitions*, London WC2R 2LS, England.

32. W. T. Carnall, P. R. Fields, G. Wybourne, Spectra Intensities Of the Trivalent Lanthanides Actinides in Solution, I,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , J. Chem. Phys. 42, 11 3797-3806 (1965).
33. S. Hufner, Optical spectra of Transparent Rare Earths Compounds, Academic Press inc, (1978).
34. W. T. Carnall, H. Crosswhite, M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ , Argonne National Laboratory, Report (1977).
35. O. L. Malta, Lanthanide f-f Transition Hypersensitive to the Environment, Mol. Phys. 42, 65-72 (1981).
36. C. R. Jorgesen, B. R. Judd, Hypersensitive Pseudoquadrupole Transition in Lanthanides, Mol. Phys. 8, 281-290 (1964).
37. F. Auzel, f-f Oscillator Strength, Hypersensitivity, Branching Ratios and Quantum Efficiencies Discussed in the Light of Forgotten Results, J. Alloys and Comp., 380, 9-14 (2004).
38. R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, Láser and Excited States of Rare Earths, Springer, New York (1977).
39. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J Weber, Multiphonon Relaxation of Rare Earths Ion in Glasses, Phys. Rev. B, 16 (1977) 10.
40. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 25, 167, 102- 263 (1998).
41. G. Dominiak- Dzik,  $\text{Sm}^{+3}$ -Doped  $\text{LiNbO}_3$  Crystal, Optical Properties and Emission Cross-Sections, J. All. And Comp. 391, 26-32 (2005).
42. A. Kumar, D. K. Rai, S. B. Rai, Optical Properties of  $\text{Sm}^{+3}$  ion Doped In Tellurite Glass, Spectro. Acta Part A, 59, 917-925 (2003).
43. W. T. Carnall, P. R. Fields, And K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , And  $\text{Tm}^{3+}$ , J. Chem. Phys. 49, 4424-4442 (1987).

44. Y. C. Ratnararam, D. Thirupathi, A. Kumar, N. O. Gopal, Influence of Mixed Alkalies on Absorption and Emission Properties of  $\text{Sm}^{3+}$  Ions in Borate Glasses, *Phys. B*, 358, 296- 307 (2005).
45. D. Garcia, M. Faucher, in: K. A. Gshneider, Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 21, North- Holland, Elsevier, Amsterdam, 1998 (Chapter 144).
46. A. Renuka, C. K. Jayasankar, M. F. Reid, *Phys. Rev.* 49, (1994) 12 551.
47. M. Canalejo, R. Cases, R. Alcalá, *Phys. Chem. Glasses* 29 (1988) 187.
48. L. Bohm, R. Reisfeld, N. Spector, *J Solid State Chem.* 28 (1979) 75.
49. M. B. Saisudha, J. Ramakrishna, Effect of Host Glass on the Optical Absorption Properties of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , And  $\text{Dy}^{3+}$  in Lead Borate Glasses, *Phys. Rev. B*, 53, 6186-6196 (1996).
50. C. K. Jayasankar, P. Babu, Th. Tröster, W. B. Holzapfel, High-Pressure Fluorescence Study of  $\text{Sm}^{3+}$ : Lithium Fluoroborate Glass.
51. Y. K. sharma, S. S. L. Surana, R. P. Dubedi, V. Joshi, Spectroscopic and Radiative Properties of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped Zinc Fluoride Borophosphate Glasses, *Material Science Eng. B*, 119, 131-135 (2005).
52. H. Lin, E. Y. B. Pun, L. H. Huang, X. R. Lui, Optical and Luminescence Properties of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped Cadmium-Aluminum- Silicate Glasses, *Appl. Phys. Letters*, 80, 2642-2644 (2002).
53. Y. Nageno, H. Takebe, M. Morinaga, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1993) 3081.
54. L. a. Riseberg and H. W. Moos., Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare Earths Ions In Crystal. *Phys. Ver.* 174, 429 (1968).